

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



**RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR DUM AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO CF8M**

Patrícia Inês Pinto Carvalho

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador

Professor Doutor Carlos Silva Ribeiro (DEMM-FEUP)

Co-orientador

Engenheiro José Fonseca (FAL)

Porto, julho de 2014

Aluno	Patrícia Inês Pinto Carvalho [200901853]		
Título	Resistência à corrosão intergranular dum aço inoxidável austenítico CF8M		
Data	quarta-feira, 23 de julho de 2014		
Local	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - F103 - 15:30		
Júri	<i>Presidente</i>	Professor Doutora Maria Ascensão Ferreira Silva Lopes	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Fernando Jorge Lino Alves	DEM/FEUP
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Carlos Silva Ribeiro	DEMM/FEUP

Agradecimentos

À empresa FAL pela oportunidade e material fornecido. Ao Eng.º José Fonseca e ao Eng.º Filipe Morais, por todo o apoio técnico, pela orientação e partilha dos seus conhecimentos.

Ao Professor Carlos Silva Ribeiro, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da FEUP, pela assistência na orientação do trabalho, pela partilha do seu vasto conhecimento, na preparação e revisão da tese.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo acompanhamento e disponibilização de equipamento necessário à realização do presente trabalho

À minha amiga Tânia Azevedo pelo apoio, interajuda e horas intermináveis de boa conversa.

À Diana Esperança pelo companheirismo e apoio ao longo de 5 anos de trabalho.

Ao Pedro pela força e paciência inesgotável.

Aos meus Pais, Irma e Padrinhos por tornarem estes 5 anos possíveis.

(página em branco intencionalmente)

Resumo

A presente dissertação surge da necessidade de testes a comprovar a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico CF8M. Os objetivos da dissertação consistiram no estudo do processo de elaboração de banhos de aço vazado CF8M e na avaliação do tratamento térmico de solubilização sobre a resistência à corrosão intergranular.

Elaborou-se três banhos de CF8M diferentes a nível de proteção e desoxigenação do banho. O banho foi processado com proteção de argon e sem desoxigenação, sem proteção com argon e desoxigenação com alumínio e o método usual na FAL, insuflação de argon e desoxigenação com alumínio. Concluindo-se que o banho metálico mais eficaz é o utilizado pela empresa, resultando numa estrutura com menos inclusões.

Os tratamentos térmicos efetuados tiveram como intuito estudar o efeito na destruição da estrutura dendrítica, dissolução de carbonetos e a influência na resistência à corrosão intergranular. Procedeu-se à solubilização com três temperaturas diferentes, 1050 °C, 1150 °C e 1200 °C, durante 2 e 3 horas. O tratamento revelou que o objetivo é alcançado para a temperatura de 1200 °C.

A suscetibilidade à corrosão intergranular foi avaliada através da aplicação da norma A262 - 02a - *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*, executando a Prática A e Prática B. Os resultados da prática A sugerem que as amostras solubilizadas não são susceptíveis à corrosão intergranular. Na prática B verificou-se uma taxa de corrosão menor para a amostra solubilizada a 1150 °C. Tal facto, era esperado para a amostra tratada a 1200 °C, contudo esta apresentou corrosão localizada, conduzindo a uma maior perda de massa. Por análise em microscopia eletrónica de varrimento observou-se que a corrosão ocorre preferencialmente ao longo da fronteira austenite-ferrite.

Palavras-chave

Aços inoxidáveis austeníticos; CF8M; Desoxigenação; Solubilização; Sensibilização à corrosão intergranular.

(página em branco intencionalmente)

Abstract

The present dissertation arises from the need of tests to prove the resistance to intergranular corrosion of austenitic stainless steel CF8M. The aim of the dissertation consisted in the study process of cast steel CF8M baths and in the evaluation of heat treatment annealing on intergranular corrosion resistance.

Three different CF8M baths were prepared with different levels of protection and deoxygenation of the bath. The bath was processed with argon protection and without deoxygenation, without argon protection and deoxygenation with aluminum and the usual method in the Fundação do Alto da Lixa, insufflation with argon and deoxygenation with aluminum. Concluding that the most effective metallic bath is the usual method in the company, resulting in a structure with fewer inclusions.

The heat treatments performed had, as purpose, the study of the effect on the destruction of the dendritic structure, the dissolution of carbides and the influence on the resistance to intergranular corrosion. The solubilization was carried out at three different temperatures, 1050 ° C, 1150 ° C and 1200 ° C for 2 and 3 hours. The treatment revealed that the goal is achieved for the temperature of 1200 ° C.

The intergranular corrosion susceptibility was assessed through the application of standard A262-02a-Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels by executing the Practice A and Practice B. The results of the Practice A suggest that the dissolved samples are not susceptible to intergranular corrosion. In practice B there was a lower corrosion rate for the sample dissolved at 1150° C. Such fact was expected to the sample treated at 1200° C, however this sample presented localized corrosion, leading to greater loss of mass. By analysis in scanning electron microscopy was observed that corrosion occurs preferentially along the border austenite-ferrite.

Keywords

Austenitic stainless steels; CF8M; Deoxygenation; Solubilization; Susceptibility to Intergranular Attack.

(página em branco intencionalmente)

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Palavras-chave	III
Abstract	V
Keywords.....	V
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Motivação	1
1.3. Descrição do trabalho realizado	2
1.4. Estrutura da dissertação	2
1.5. Calendarização das atividades	3
2. Síntese Bibliográfica	5
2.1. Aços inoxidáveis.....	5
2.2. Aços inoxidáveis austeníticos	7
2.2.1. Influência dos elementos químicos	9
2.3. Aços inoxidáveis fundidos.....	10
2.4. Aços inoxidáveis austeníticos CF8M	11
2.4.1. Controlo da ferrite	13
2.4.2. Fases secundárias.....	14
2.4.3. Propriedades mecânicas.....	16
2.5. Processamento do CF8M na FAL	17
2.6. Desoxigenação.....	18

2.7.	Tratamento térmico	21
2.8.	Resistência à corrosão	22
2.8.1.	Sensibilização à corrosão intergranular	22
3.	Materiais e Métodos Experimentais.....	25
3.1.	Fusão	25
3.2.	Tratamento térmico	26
3.3.	Caracterização microestrutural	27
3.4.	Ensaio de corrosão.....	28
3.4.1.	Prática A	28
3.4.2.	Prática B	29
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	32
4.1.	Caracterização microestrutural.....	32
4.2.	Análise dos processos.....	38
4.3.	Ensaio de Corrosão.....	40
4.3.1.	Prática A	40
4.3.2.	Prática B	43
5.	Conclusão.....	47
6.	Sugestões para trabalhos futuros	49
7.	Bibliografia	51
Anexo A	I
Anexo B	II
Anexo C	IV
Anexo D	V
Anexo E	VI
Anexo F	VII
Anexo G	VIII
Anexo G	IX

Índice de figuras

Figura 1 - Cronograma das atividades da dissertação	3
Figura 2 - Diagrama Fe-Cr [1].	8
Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável austenítico, 304 recozido 5 minutos a 1065 °C e arrefecido ao ar. A estrutura consiste em grãos equiaxiais austeníticos. Verifica-se a existência de maclas [1].	9
Figura 3- Seção do diagrama Fe-Cr-Ni para 65 % Fe [4].	9
Figura 5 - Teores de Cr e Ni, segundo os padrões ACI, para aços inoxidáveis fundidos [7].	11
Figura 6- Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico CF8M, em bruto de fundição [9].	12
Figura 7 - Diagrama de <i>Schoefer</i> para ligas de Cr-Ni [3].	13
Figura 8 - Microestrutura da fase sigma após tratamento isotérmico a 700°C e 1000 horas [4].	14
Figura 9 - Influência do tempo e temperatura de envelhecimento na energia absorvida em impacto da liga Fe-25Cr-20Ni à temperatura ambiente. Material inicial recozido com 89J [3].	14
Figura 10 - Fluxograma simplificado do processo de fusão na FAL [6].	18
Figura 11 - Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos [6].	19
Figura 12 - Esquema do comportamento do banho quando se inicia o purgamento com argon (a), e formação da camada protetora (b) [18].	20
Figura 13 - Esquema do transporte das impurezas por parte do argon para a superfície (a) e da formação e remoção da camada de escória (b) [18].	21
Figura 14- Solubilidade do C na liga Fe-18Cr-8Ni [23].	23
Figura 15- Perfil do teor em Cr na vizinhança de um carboneto [24].	23
Figura 16- Aço inoxidável austenítico sensibilizado à corrosão intergranular [24].	23
Figura 17 - Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão de ligas de Fe-Cr, em ebulição a 50% de H ₂ SO ₄ com Fe ₂ (SO ₄) ₃ [21].	24
Figura 18 - Micrografia da estrutura <i>Interdendritic Ditches</i> (250×) citada na norma A262.	29
Figura 19 - Micrografia da estrutura <i>Isolate Ferrie Pools</i> (250×) citada na norma A262	29
Figura 20-Exemplo de uma amostra após acabamento superficial.	30
Figura 21 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, em bruto de fundição.	33

Figura 22 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1050 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas.	33
Figura 23 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1150 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas.	34
Figura 24 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1200 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas.	34
Figura 25 - Quantificação da percentagem de ferrite das amostras obtidas no processamento AD.....	34
Figura 26- Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z3), carbonetos (Z2), inclusão de Al ₂ O ₃ (Z4) e de MnS (Z5).	35
Figura 27 - Espectro obtido da análise da zona 4, da figura 26, identificado como Al ₂ O ₃ . .	35
Figura 28 - Espectro obtido da análise da zona 5, da figura 26, identificado como MnS. ...	35
Figura 29 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificado como carboneto.....	35
Figura 30 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C durante 2 horas, com inclusão de MnS (Z6) e de Al ₂ O ₃ (Z7).	36
Figura 31 - Espectro obtido da análise da zona 6, da figura 30, identificado como MnS.	36
Figura 32 - Espectro obtido da análise da zona 7, da figura 30, identificado como Al ₂ O ₃ . .	36
Figura 33 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z2) e inclusões de Al ₂ O ₃ (Z3).	37
Figura 34 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 33, identificado como Al ₂ O ₃ . .	37
Figura 35 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z2), inclusões de Al ₂ O ₃ (Z3) e de MnS (Z4).	38
Figura 36 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 35, identificado como Al ₂ O ₃ . .	38
Figura 37 - Espectro obtido da análise da zona 4, da figura 35, identificado como MnS.	38
Figura 38- Microestrutura de uma amostra obtida pelo processo (a) com desoxigenação (D) (b) com argon (A) e (c) com desoxigenação e argon (AD).	39
Figura 39 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo A, após solubilização a 1050 °C (a) durante 2 horas e (b) 3 horas.....	40
Figura 40- Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo D, após solubilização a 1050 °C (a) durante 2 horas e (b) 3 horas.....	40
Figura 41 - Microestrutura, das amostras em bruto de fundição, após Prática A, obtidas pelo (a) processo A (b) processo D (c) Processo AD	41

Figura 42 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo A, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 °C durante 2 h (b) e durante 3 h.....	42
Figura 43 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo D, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 °C durante 2 h (b) e durante 3 h.....	42
Figura 44 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo AD, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 °C durante 2 horas e (b) 3 horas, (c) a 1150 °C durante 2 horas e a (d) 3 horas e a (e) a 1200 °C durante 2 horas e (f) 3 horas.	43
Figura 45- Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C, durante 2 horas, zona com corrosão localizada, a) a maior ampliação e b) a menor ampliação.	44
Figura 46 - Diferentes vistas da corrosão localiza a olho nu.	44
Figura 47 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C, durante 2 horas.	45
Figura 48 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C, durante 2 horas.	45
Figura 49 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C, durante 2 horas.	46
Figura 50 - Perímetro médio da ferrite.....	46
Figura 51 - Propriedade mecânicas de vários aços inoxidáveis fundidos, comparativamente com o aço CF8M.	I
Figura 52 - Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1050 °C durante 2 horas.	II
Figura 53- Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1050 °C durante 3 horas.	II
Figura 54 - Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1150 °C durante 2 horas.	III
Figura 55- Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1150 °C durante 3 horas.	III
Figura 56 - Diagrama de <i>Schoefer</i> para a estimativa da quantidade de ferrite.	V
Figura 57 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.	VI
Figura 58 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 26, identificada como ferrite..	VI
Figura 59 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.	VII
Figura 60 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificada como ferrite. VII	
Figura 61 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.	VIII
Figura 62 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificada como ferrite.	VIII

Figura 63 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação	IX
Figura 64 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação	IX
Figura 65 - Figura 66 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação	X

Índice de tabelas

Tabela 1 - Principais propriedades das diversas classes de aços inoxidáveis [2, 3].	6
Tabela 2 - Composição química de aços inoxidáveis austeníticos [adaptado de [1]].	7
Tabela 3 - Composição química e microestrutura de alguns aços segundo a classificação ACI [Adaptado de [8].	11
Tabela 4 - Carbonetos típicos dos aços inoxidáveis [4].	15
Tabela 5 - Efeito da fração de ferrite nas propriedades mecânicas do aço inoxidável CF8M [3].	16
Tabela 6 - Quantidade de cada material utilizado para elaboração do banho AD.	25
Tabela 7 - Composição química obtida em cada processo.	26
Tabela 8- Plano dos tratamentos térmicos de solubilização, contendo a temperatura, tempo e designação da amostra.	27
Tabela 9 - Massa perdida e taxa de corrosão das amostras após ensaio de corrosão da prática B.	44
Tabela 10 - Cálculo da quantidade de ferrite pelo método <i>Schoefer</i>	V
Tabela 11 - Composição química da austenite (Z1), do carboneto (Z2) e da ferrite (Z3).	VI
Tabela 12 - Composição química da austenite (Z1) e da ferrite (Z2).	VII
Tabela 13 - Composição química da austenite (Z1) e da ferrite (Z2).	VIII

(página em branco intencionalmente)

Abreviaturas

ASTM -

CF8M - Aço inoxidável austenítico fundido;

Cinfu - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição;

FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;

DEMM - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais;

A - Processo com argon e sem desoxigenação;

D- Processo sem argon e com desoxigenação;

AD - Processo com argon e com desoxigenação;

MEV - Microscopia Eletrónica Varrimento;

(página em branco intencionalmente)

1. Introdução

A presente dissertação é o último trabalho realizado antes do término do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica de Materiais (MIEMM) realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da variação do processo de elaboração de banhos e variação no procedimento de tratamento térmico na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico CF8M.

Neste capítulo apresenta-se uma breve explicação do trabalho efetuado, objetivos, motivação e estrutura da presente dissertação.

1.1. Objetivos

O presente trabalho de dissertação teve como principal objetivo avaliar o efeito do processamento do banho metálico e do tratamento térmico, de modo a obter uma maior dissolução dos precipitados e, consequentemente, uma resistência à corrosão intergranular mais elevada. Este estudo é relevante para a empresa devido ao requisito, por parte dos seus clientes, de ensaios a comprovar a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico CF8M.

1.2. Motivação

Tendo em conta os objetivos, solicitados pela FAL, foi necessário estabelecer as variáveis a estudar para a sua concretização.

Na avaliação do processamento do banho metálico existia duas variáveis possíveis para estudo, a proteção do banho metálico com argon (Ar) e a desoxigenação com alumínio (Al). Deste modo, elaborou-se três banhos metálicos, um com insuflação de argon e sem desoxigenação, outro sem insuflação de argon e desoxigenação com alumínio, e por fim, o método usual na FAL, proteção do banho com argon e desoxigenação com alumínio.

Para avaliar o efeito do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão intergranular propôs-se três temperaturas, 1050 °C, 1150 °C e 1200 °C, para tempos de 2 e 3 horas. Com

o intuito de obter uma combinação de temperatura e tempo, que permita uma maior dissolução de precipitados e, conseqüentemente, um aumento da resistência à corrosão intergranular.

1.3. Descrição do trabalho realizado

O trabalho realizado consistiu na avaliação do processamento do banho metálico e na otimização do tratamento térmico de solubilização, com o objetivo de obter uma resistência à corrosão intragranular mais elevada. A avaliação do processamento do banho metálico foi realizada por comparação de fotomicrografias de amostras submetidas a um tratamento de solubilização a 1050 °C durante 2 e 3 horas. O tratamento térmico realizou-se para temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1200 °C, durante 2 e 3 horas, seguido de arrefecimento em água. A análise metalográfica foi realizada recorrendo a técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varrimento.

A suscetibilidade à corrosão intergranular foi avaliada através da aplicação da prática A e B da norma *A262 - 02a - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*.

O trabalho prático experimental foi desenvolvido em parceria com a FAL e a FEUP.

1.4. Estrutura da dissertação

O corpo de texto da presente dissertação foi dividido em cinco capítulos principais:

Capítulo 1: capítulo introdutório, destacando-se os objetivos, motivação e descrição do trabalho realizado;

Capítulo 2: compreende a pesquisa bibliográfica efetuada, na qual contêm, entre outras informações relevantes, aspetos relativos ao aço inoxidável austenítico CF8M, ao tratamento térmico de solubilização e à sensibilização à corrosão intergranular;

Capítulo 3: descreve a metodologia da componente prática efetuada;

Capítulo 4: são apresentados e discutidos os resultados obtidos, através de fotomicrografias e gráficos de fração de ferrite;

Capítulo 5: reúne as conclusões de todo o trabalho executado.

Capítulo 6: são apresentadas sugestões para continuação do presente trabalho.

1.5. Calendarização das atividades

Na figura 1 é apresentado o cronograma das atividades da dissertação, realizado no início do trabalho. As atividades foram cumpridas pela ordem de apresentação, no entanto, as respetivas datas, por vezes não foram respeitadas. Tal deveu-se, por exemplo, à prática B do ensaio de corrosão que teve de ser realizada no CINFU, que requer agendamento pelo próprio laboratório.

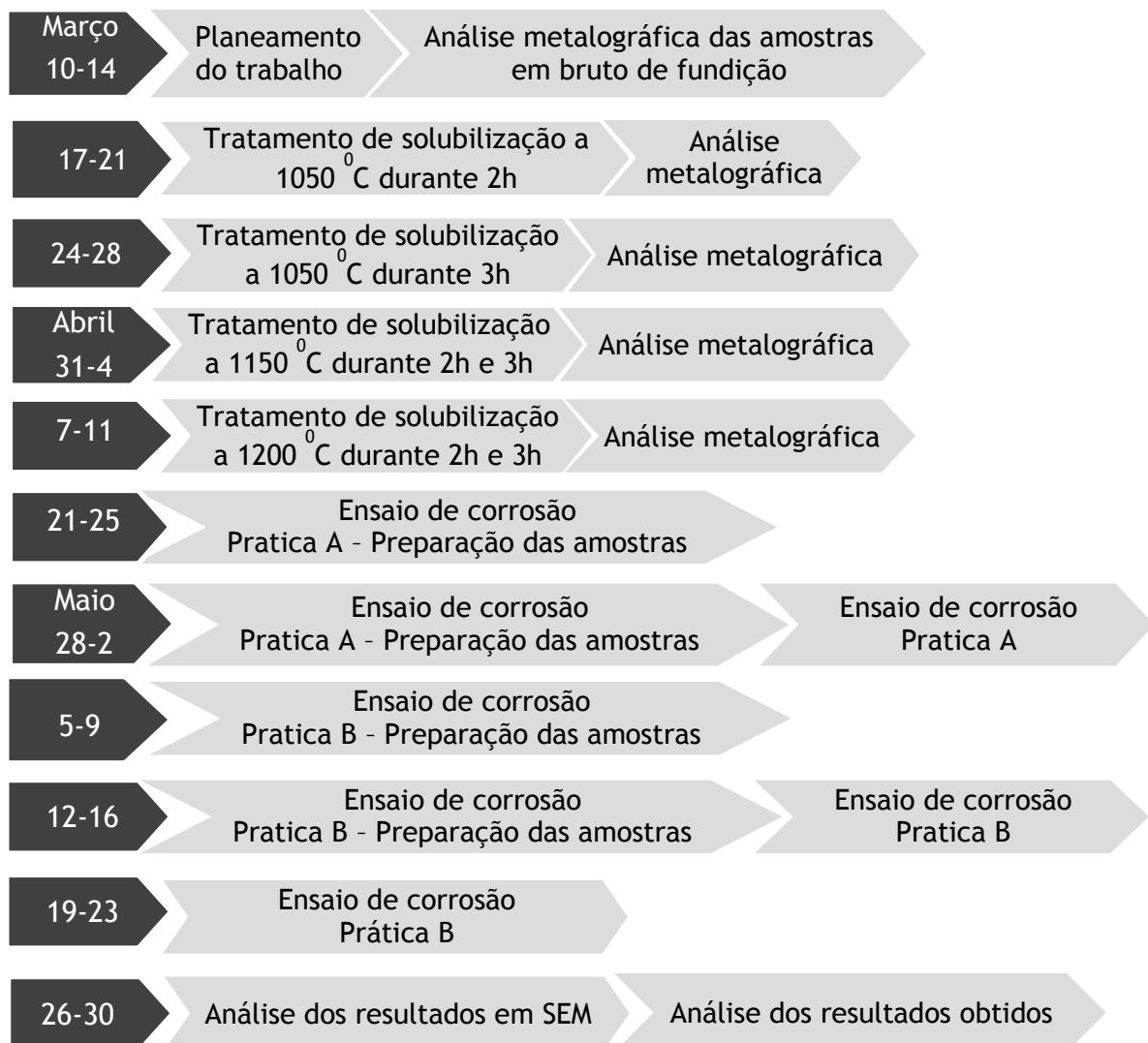


Figura 1 - Cronograma das atividades da dissertação

(página em branco intencionalmente)

2. Síntese Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos gerais dos aços inoxidáveis e as suas classificações. Seguido de uma abordagem mais pormenorizada dos temas em análise, como os aços inoxidáveis vazados, as suas composições químicas e em particular o aço inoxidável austenítico. É abordado com maior detalhe o aço inoxidável austenítico CF8M, relativamente à sua microestrutura e ao processamento. Por fim, trata-se o tratamento térmico de solubilização e a sensibilização à corrosão intragranular.

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são, essencialmente, ligas de ferro-carbono-crómio (Fe-C-Cr), podendo conter adições de outros elementos, como o níquel (Ni) e o molibdénio (Mo). A propriedade mais atrativa é a elevada resistência à corrosão, conferida pelo crómio. Embora quantidades reduzidas de crómio, na ordem dos 5 %, permitem uma melhoria da resistência à corrosão, para um aço ser considerado inoxidável tem de conter um teor mínimo de 12 % crómio dissolvido [1, 2].

O crómio, exposto a um ambiente oxidante, passiva a superfície do aço formando uma camada de óxido de pequena espessura, invisível a olho nu. O filme passivo é muito aderente, estável e protege o metal subjacente dos processos corrosivos. Após danificação mecânica ou química da camada de óxido, sucedesse a sua regeneração, mantendo assegurada a resistência à corrosão [1].

A adição de níquel aumenta a resistência à corrosão em meios neutros ou pouco oxidantes, mas aumenta o custo do aço. Além disso, quantidades suficientes de níquel aumenta a ductilidade e a formabilidade e torna possível manter a estrutura austenítica à temperatura ambiente. O molibdénio quando adicionado aos aços inoxidáveis melhora a resistência à corrosão, essencialmente na presença de iões de cloreto [1, 2].

Os aços inoxidáveis podem ser agrupados em 5 grupos, sendo que 4 são classificados pela microestrutura, designadas por ferrítica, martensítica, austeníticas e duplex (austenite e ferrite), e um último definido pelo tratamento térmico aplicável, denominado por ligas

endurecíveis por precipitação. As propriedades das classes de aço inoxidável estão descritas na tabela 1 [1].

Tabela 1 - Principais propriedades das diversas classes de aços inoxidáveis [2, 3].

Aços inoxidáveis austeníticos	<p>Teores em Ni de 6-22 %, Cr de 16-30 % e C inferior a 0,3 %.</p> <p>São paramagnéticos e não são susceptíveis a endurecimento por têmpera e revenido.</p> <p>Ligas endurecíveis por trabalho a frio e soldáveis.</p>
Aços inoxidáveis ferríticos	<p>Têm 11-30 % de Cr e reduzido teor de elementos austenitizantes (C, Ni, N).</p> <p>São ferromagnéticos e não são susceptíveis a endurecimento por tratamento térmico.</p> <p>Utilizados em aplicações que exigem a combinação de elevada resistência à corrosão uniforme e à corrosão sob tensão.</p>
Aços inoxidáveis martensíticos	<p>Têm teores em Cr de 12-18 % e C de 0,1-1 %.</p> <p>São endurecidos por têmpera e revenidos para aumentar a ductilidade.</p> <p>Ligas magnéticas com resistência à corrosão relativamente baixa, comparativamente com os aços ferríticos e austeníticos.</p> <p>Excelente resistência à abrasão e ao desgaste.</p>
Aços inoxidáveis duplex	<p>Teores em Cr de 18-30 %, Ni entre 3-9 % e Mo de 1-5 %, com uma microestrutura austenítica e ferrítica.</p> <p>Apresentam resistência à corrosão sob tensão superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e inferior à dos aços inoxidáveis ferríticos.</p> <p>São magnéticos, com tenacidade e ductilidade superior aos ferríticos.</p>
Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação	<p>Ligas Cr-Ni, com 12-18 % de Cr e 4-8 % de Ni.</p> <p>A microestrutura é composta por martensite e austenite.</p> <p>Endurecidas por tratamento térmico de envelhecimento.</p> <p>Usado em aplicações que requerem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão a altas temperaturas.</p>

2.2. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas ternárias de Fe-Cr-Ni, com teores em Cr entre os 16 e 30 %, em Ni de 6 a 22 % e com teores de C inferiores a 0,3 %. Por vezes, o níquel pode ser substituído por manganês, mantendo a estrutura austenítica. Normalmente, o teor total de elementos de liga não é inferior a 26 %. Na tabela 2 é apresentada a composição química dos aços inoxidáveis austeníticos mais comuns. As ligas 309 e 310 contêm um elevado teor de crómio, entre os 23 e 25 %, são usadas principalmente em aplicações a temperaturas elevadas. As ligas 302 e 304 são as mais utilizadas, sendo aplicadas a temperaturas elevadas e à temperatura ambiente [1, 2].

Tabela 2 - Composição química de aços inoxidáveis austeníticos [adaptado de [1]].

Designação		Cr	Ni	C (max.)	Mn	Mo
AISI	ACI					
302	CF-20	18	9	0,15	1,5	
304	CF-8	19	9	0,08	1,5	
304L	CF-3	19	10	0,03	1,5	
309	CH-20	23	13,5	0,20	1,5	
310	CK-20	25	20,5	0,25	2,0	
316	CF-8M	17	12	0,08	1,5	2,5
316L	CF-3M	17	12	0,03	1,5	2,5
347	CF-8C	18	11	0,08	1,5	

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) apresentam elevada resistência mecânica, elevada ductilidade à temperatura ambiente e formabilidade. Estas ligas não são endurecidas por tratamento térmico, porém a resistência mecânica e dureza pode ser aumentada por encruamento, durante a deformação a frio. Comparativamente com outros aços, os AIA apresentam melhor soldabilidade, resistência à corrosão e oxidação. São empregados em inúmeras aplicações como, equipamento aeronáutico e aeroespacial, armazenamento e transporte de alimentos, equipamento de processamento químico, recipientes criogénicos, componentes de fornos e bombas, equipamento de cozinha e construção com fins decorativos [1, 2].

Os elementos, normalmente presentes na composição química dos AIA são o crómio, níquel, silício, carbono, molibdénio, nióbio, azoto e baixo enxofre. Estes elementos são estabilizadores de diferentes fases cristalinas, nomeadamente da ferrite e da austenite. O Cr, o Si, o Mo e o Nb são designados **alfagénios** e estabilizam a ferrite, visto que

elevam a temperatura da reação eutectoide e, conseqüentemente, aumentam o domínio da ferrite. Porém, o Ni, o C, o Mn e o N são elementos **gamagêneos** e apresentam o efeito oposto [1, 2].

A análise do diagrama Fe-Cr (Figura 2) evidencia o efeito ferritizante do crômio, estabilizando a ferrite para teores superiores a 12,7 %. Deste modo, o domínio da austenite é limitado à temperatura entre os 831 °C e 1394 °C e a teores de crômio inferiores a 12,7 % [1].

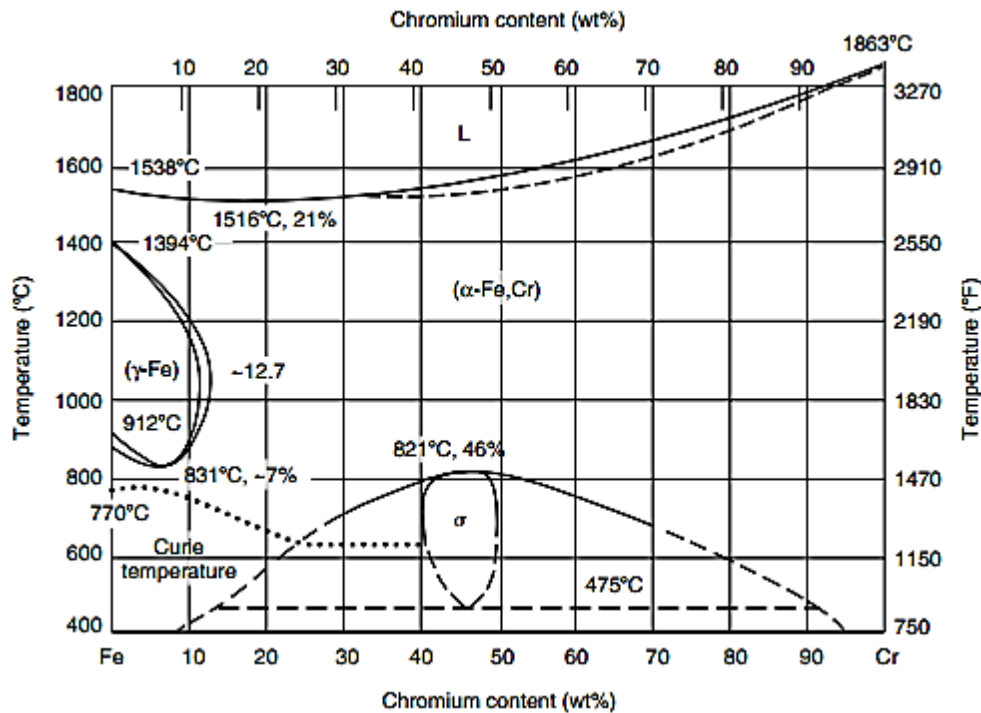


Figura 2 - Diagrama Fe-Cr [1].

A adição de Ni, em teores superiores a 8 %, evidencia o efeito austenitizante, permitindo obter aços inoxidáveis com estrutura austenítica (Figura 3 e 4). Porém, aços com baixa quantidade de Cr e Ni, inferior a 18 e 8 %, respectivamente, a austenite não é termodinamicamente estável à temperatura ambiente. Nestes casos, a austenite metaestável pode ser transformada em martensite por deformação plástica à temperatura ambiente [1, 3].

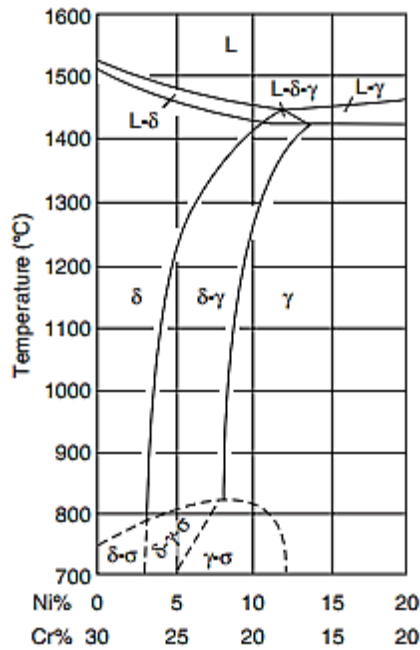


Figura 4- Seção do diagrama Fe-Cr-Ni para 65 % Fe [4].

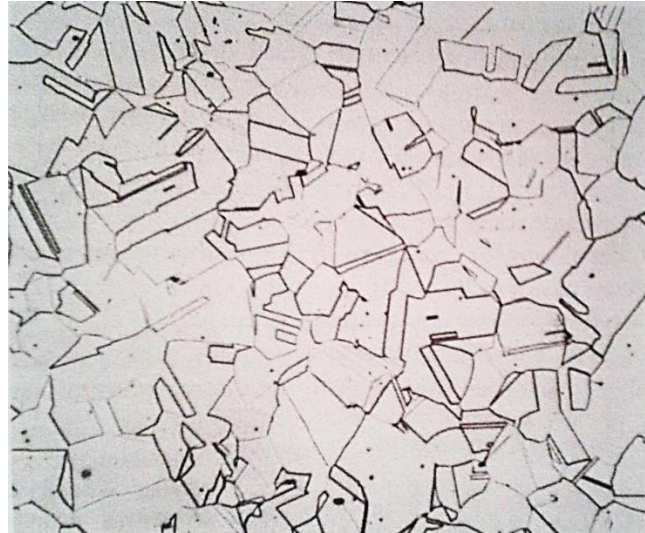


Figura 3 - Microestrutura do aço inoxidável austenítico, 304 recozido 5 minutos a 1065 °C e arrefecido ao ar. A estrutura consiste em grãos equiaxiais austeníticos. Verifica-se a existência de maclas [1].

2.2.1. Influência dos elementos químicos

O **carbono (C)** provoca o aumento da resistência mecânica, em detrimento da ductilidade. No entanto, promove o aparecimento de carbonetos, especialmente os de cromo. Como consequência disso assiste-se à diminuição da resistência à corrosão intergranular [3, 4].

O **fósforo (P)** forma compostos frágeis e de baixo ponto de fusão. É segregado nas últimas regiões a solidificar, provocando a redução da resistência à corrosão, essencialmente a corrosão por picada [1].

O **manganês (Mn)** estabiliza a austenite à temperatura ambiente, na qual detém maior solubilidade. No entanto, pode formar ferrite a temperaturas elevadas. Além disso, aumenta a ductilidade a altas temperaturas e maximiza a solubilidade do azoto, sendo utilizado para a obtenção de valores elevados de azoto no banho metálico [3, 4].

O **silício (Si)** é um elemento alfacénio e aumenta a resistência à oxidação. É usado como desoxidante, formando inclusões de SiO_2 ou de silicatos que podem ser incorporados nos aços. O excesso de silício dissolve-se na ferrite, sendo o seu efeito nas propriedades mecânicas moderado, para os teores de utilização [3].

O **molibdênio (Mo)** apresenta maior solubilidade na ferrite que na austenite. É um elemento promotor de carbonetos. Promove o aparecimento de fases intermetálicas

como a fase de Laves (η) - Fe_2Mo , a fase qui (χ) - $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ e estabiliza o carboneto M_6C . Contribui no aumento da temperatura de trabalho e melhora a resistência à corrosão, principalmente à corrosão por picada [3, 4].

O **azoto (N)** promove a formação de austenite e aumenta a resistência mecânica. Em consonância com Mo, maximiza a resistência à corrosão localizada [3, 4].

O **titânio (Ti)** e o **nióbio (Nb)** têm efeitos idênticos. Estabilizam a ferrite e diminuem o teor de C do banho, formando carbonetos. Aumentam a resistência à corrosão intergranular e aumentam as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas [3, 4].

O **enxofre (S)** promove a formação de sulfuretos de ferro, se não for neutralizado pelo manganês. O sulfureto de ferro é duro, frágil, tem um baixo ponto de fusão e é segregado para as fronteiras de grão, fragilizando o aço. Para evitar o seu aparecimento, o manganês deve apresentar um teor mínimo duas vezes superior ao do enxofre. A combinação do manganês com o enxofre origina inclusões plásticas de sulfureto de manganês (MnS) no interior dos grãos [1].

Por fim, o **alumínio (Al)** é usado como elemento desoxigenante, devido à elevada afinidade com o oxigénio. Normalmente, o Al fica dissolvido no banho, contudo pode-se formar óxidos de alumínio (Al_2O_3), provocando a redução da resistência à corrosão por picada [5, 6].

2.3. Aços inoxidáveis fundidos

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados pela *Alloy Casting Institute* (ACI) como aços fundidos de alta liga. A primeira letra indica a classe da liga, C para ligas idealizadas em aplicações em meio líquido corrosivo e H para trabalho a temperaturas elevadas. A segunda letra indica os teores típicos de Cr e Ni da liga, definidos segundo a figura 5. O número que sucede as letras indica o teor máximo de carbono, este dividido por 100 resulta na percentagem de carbono da liga. Por fim, caso haja outro elemento químico presente será indicado por uma ou mais letras [7].

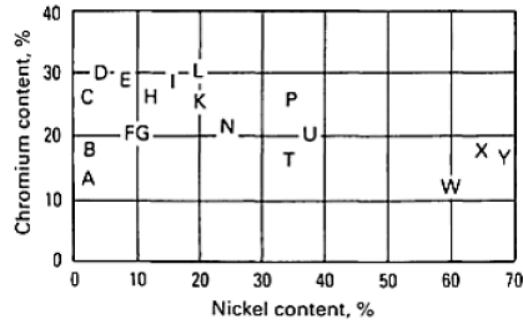


Figura 5 - Teores de Cr e Ni, segundo os padrões ACI, para aços inoxidáveis fundidos [7].

A composição e microestrutura de algumas ligas fundidas e as ligas trabalhadas correspondentes são apresentadas na tabela 3. Salienta-se o aço CF8M, visto ser a liga em estudo.

Tabela 3 - Composição química e microestrutura de alguns aços segundo a classificação ACI [Adaptado de [8].

Ligas Fund.	Liga Trab. AISI	Composição química (%)						Microestrutura
		C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	
CF20	302	0,20	18-21	8-11	-	2,0	1,5	Austenite
CF8	304	0,08	18-21	8-11	<0,5	2,0	1,5	Ferrite em Austenite
CA40	410	0,2-0,4	11,5-14,0	1	0,5	1,5	1,0	Martensite
CF3	304L	0,03	17-21	8-12	-	2,0	1,5	Ferrite em Austenite
CH20	309	0,20	22-26	12-15	-	2,0	1,5	Austenite
CF8M	316	0,08	18-21	9-12	2-3	1,5	1,5	Ferrite em Austenite
CF3M	316L	0,03	17-21	9-13	2-3	1,5	1,5	Ferrite em Austenite
CH20	309	0,20	22-26	12-15	-	2,0	1,5	Austenite
HF	302B	0,2-0,4	18-23	8-12	0,5	2,0	2,0	Austenite
HH	309	0,2-0,5	24-28	11-14	0,5	2,0	2,0	Austenite
HT	330	0,35-0,75	15-19	33-37	0,5	2,0	2,5	Austenite

2.4. Aços inoxidáveis austeníticos CF8M

As ligas CF8M são aços inoxidáveis austeníticos fundidos com composição química similar à liga de conformação AISI 316. A sua designação, segundo a ACI, refere um aço usado em

meios corrosivos (C); com teores de Cr e Ni na ordem dos 19 % e 9 % (F), respetivamente; contêm no máximo 0,08 %C e ostenta Mo na sua composição química (M) [7].

A combinação da elevada resistência à corrosão e soldabilidade no aço CF8M permite a sua aplicação na indústria química, nuclear, de processamento de papel e celulose e em componentes como válvulas e juntas [3, 4].

A microestrutura, no estado bruto de fundição, exhibe uma matriz austenítica com frações volumétricas de ferrite delta (δ), variando de 5 a 30 %, podendo conter carbonetos e/ou inclusões (Figura 6). A quantidade de ferrite depende de diversos fatores, como o equilíbrio entre os elementos de liga alfa-génios e gama-génios, os parâmetros do processo elaboração e tratamentos térmicos. A formação da fase austenítica é favorecida pelos elementos gama-génios, como o Ni, o C, o N e o Mn e é responsável pelo acréscimo da resistência à corrosão e elevada tenacidade [3, 4].

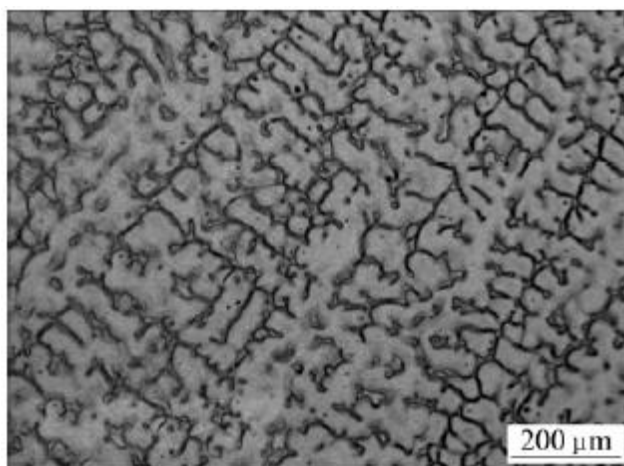


Figura 6- Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico CF8M, em bruto de fundição [9].

A ferrite, na liga CF8M, permite reduzir a suscetibilidade à fissuração a quente, no processo de soldadura e maximizar a resistência à corrosão em ambientes agressivos. Contribui, ainda no aumento da resistência à formação de fissuras no processo de corrosão sob tensão, uma vez que as “piscinas” de ferrite dificultam a propagação das fissuras. Por fim, a ferrite possibilita a precipitação de carbonetos no interior da sua estrutura, ao invés do contorno de grão austenítico, reduzindo a suscetibilidade à corrosão intergranular. Porém, em aplicações a temperaturas baixas, a ferrite diminui a tenacidade do AIA. A ferrite promove ainda a formação de carbonetos e de fases metálicas, como a Qui, a sigma ou a alfa linha. A presença destas fases na microestrutura acarreta reduções consideráveis nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão [3, 4].

2.4.1. Controlo da ferrite

Como referido anteriormente, a presença e a quantidade de ferrite depende da composição química. O Cr, Si, Mo e Nb promovem a presença da ferrite, enquanto o Ni, C, N e Mn promove a formação da austenite. Deste modo, dentro das especificações de cada liga, é possível variar a quantidade dos elementos de liga para controlar a quantidade de ferrite [3, 10].

Esta relação entre a composição química e a microestrutura permite prever e controlar o teor de ferrite, assim como as suas propriedades finais, através do ajuste da composição da liga. Tal facto é conseguido com a utilização do diagrama de *Schoefer* para as ligas fundidas de Cr-Ni (Figura 7). Sendo necessário converter os elementos estabilizadores da ferrite em crómio equivalente (Equação 1) e os elementos estabilizadores da austenite em níquel equivalente (Equação 2), através de coeficientes derivados empiricamente que representam o potencial de cada elemento ferritizante ou austenitizante [3].

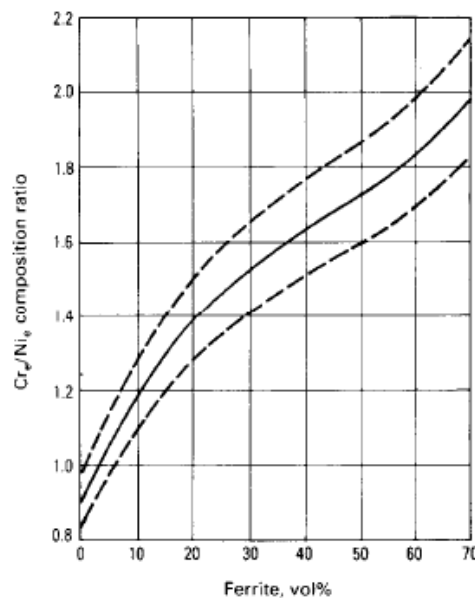


Figura 7 - Diagrama de *Schoefer* para ligas de Cr-Ni [3].

$$\text{Cr (eq)} = \% \text{Cr} + 1,5(\% \text{Si}) + 1,4(\% \text{Mo}) + \% \text{Nb} - 4,99 \quad \text{Equação 1 [3]}$$

$$\text{Ni(eq)} = \% \text{Ni} + 30(\% \text{C}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 26(\% \text{N} - 0,02) + 2,77 \quad \text{Equação 2 [3]}$$

2.4.2. Fases secundárias

2.4.2.1. Fase sigma

O diagrama Fe-Cr apresenta uma fase intermetálica, denominada por fase σ (Figura 2), com um teor médio em Cr de 46 %, formada entre os 475 e 821 °C. É uma fase frágil, com uma estrutura cristalina tetragonal e uma dureza de 67 HRC. A formação da fase sigma promove o empobrecimento de Cr e Mo na matriz, reduzindo a resistência à corrosão, diminuindo a ductilidade e tenacidade [5, 10, 11].

A morfologia típica da fase sigma pode ser observada na figura 8, na microestrutura de um aço inoxidável duplex. Observa-se que as lamelas de ferrite foram totalmente decompostas pela formação da fase sigma [4].

A propriedade mais afetada pela fase sigma é a diminuição da resistência ao choque. Na figura 9, é visível a diminuição da energia absorvida com o aumento da fase sigma, para todas as temperaturas avaliadas [3].

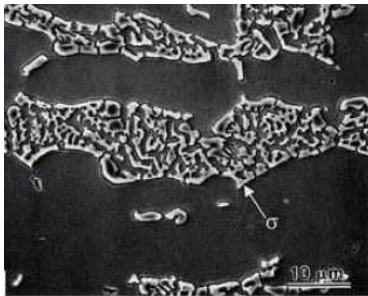


Figura 8 - Microestrutura da fase sigma após tratamento isotérmico a 700°C e 1000 horas [4].

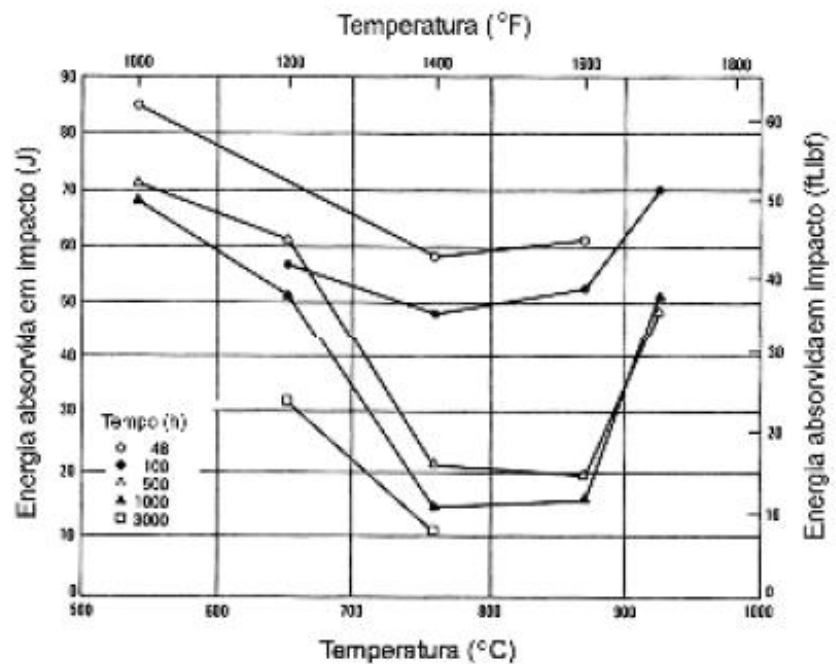


Figura 9 - Influência do tempo e temperatura de envelhecimento na energia absorvida em impacto da liga Fe-25Cr-20Ni à temperatura ambiente. Material inicial recozido com 89J [3].

Os elementos ferretizantes como, Si, Mo, Cr, V, Ti e Nb promovem a formação da fase sigma. Por outro lado, a adição de C diminui a formação desta fase, pois favorece a precipitação de carbonetos de crômio e, conseqüentemente, reduz o teor de Cr na

matriz. Além disso, o aumento dos teores de Cr e Mo permite a sua precipitação para tempos mais curtos e temperaturas mais elevadas, visto que estes elementos têm maior coeficiente de difusão na ferrite que na austenite [4, 10].

Em ligas austeníticas a fase sigma forma-se ao longo dos contornos de grão. Porém, se a liga austenítica contém ferrite delta, a formação ocorre na própria ferrite. Uma vez que esta forma-se preferencialmente na ferrite do que na austenite [3].

2.4.2.2. Carbonetos

Teores de carbono superiores ao limite de saturação da austenite potenciam a formação de carbonetos com outros elementos presentes na composição química do aço inoxidável, com destaque para os carbonetos de cromo, Cr_{23}C_6 . Os carbonetos podem formar-se durante a solidificação ou por precipitação no estado sólido [10, 11].

Os carbonetos precipitam, preferencialmente, nas fronteiras de grão da austenite e ferrite e, por vezes, nas interfaces ferrite-austenite. A formação de redes de carbonetos, nas regiões interdendríticas, pode ocorrer em ligas com teores de carbono elevados. Tal deve-se à presença acentuada de regiões interdendríticas e à segregação de carbono e elementos carburígenos para estas regiões. Os carbonetos típicos dos aços inoxidáveis austeníticos são apresentados na tabela 4. Nos AIA, o M é fundamentalmente, Cr ou Mo [4, 11].

Tabela 4 - Carbonetos típicos dos aços inoxidáveis [4].

Tipo	Fórmula química	Gama de temperatura de formação (°C)
M_7C_3	$(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_7\text{C}_3$	950-1050
M_{23}C_6	$(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$	600-950
M_6C	$(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_6\text{C}$	700-950

A formação dos carbonetos, referidos na tabela 4, pode ser reduzida através da alteração da composição química ou adicionando elementos com maior afinidade para o carbono, e portanto, com capacidade de formação de carbonetos menos prejudiciais. Os carbonetos com tamanho reduzido e homogeneamente distribuídos pela matriz aumentam a resistência à corrosão. Todavia, se o tamanho não for controlado, promove a redução na resistência à fratura [4, 11].

2.4.3. Propriedades mecânicas

Geralmente, a base de seleção dos aços inoxidáveis fundidos é a resistência à corrosão. Nestes casos o desempenho mecânico, normalmente, assume um papel secundário [5].

A tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2}$ %) depende da fração de cada uma das fases presentes, a ferrite e a austenite. À temperatura ambiente a ferrite apresenta valores de $R_{0,2}$ % superiores à austenite. No entanto, na presença de teores de azoto mais elevados, a resistência mecânica da austenite aumenta para valores superiores aos da ferrite. Outra forma de melhorar o $R_{0,2}$ % é através do controlo do tamanho de grão [5, 12].

O aço CF8M é das ligas de aço inoxidável com maior alongamento e resiliência, mas ostenta uma dureza e resistência mecânica muito baixas. No Anexo A são apresentadas as propriedades mecânicas de vários aços inoxidáveis fundidos, comparativamente com o CF8M [3].

Na tabela 5 é apresentado o efeito da quantidade de ferrite nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável CF8M, tanto à temperatura ambiente como a uma temperatura de 355 °C. Na liga à temperatura ambiente, verifica-se um aumento dos limites de resistência, em detrimento do alongamento e da estricção, à medida que a fração de ferrite aumenta. No entanto, na liga exposta a uma temperatura de 355 °C, o aumento da resistência e diminuição da estricção e alongamento não são tão significativos [3, 4].

Tabela 5 - Efeito da fração de ferrite nas propriedades mecânicas do aço inoxidável CF8M [3].

% Vferrite	Rm (MPa)	Rp0,2% (MPa)	%A	Z (%)
Temperatura ambiente				
3	465	216	60,5	64,2
10	498	234	61,0	73,0
20	584	296	53,5	58,5
41	634	331	45,5	47,9
Temperatura = 355 °C				
3	339	104	45,5	63,2
10	350	109	43	69,7
20	457	183	36,5	427,5
41	488	188	33,8	49,4

2.5. Processamento do CF8M na FAL

O processamento do aço CF8M é realizado num forno de indução. O processo de fusão inicia-se com a inspeção visual do revestimento do forno. Posteriormente efetua-se o carregamento do forno, inicialmente com sucata seguida de retornos “compatíveis” com o CF8M. O acerto de composição química é efetuado pela adição de ferro ligas e níquel. Durante a fusão, é efetuada a limpeza do banho metálico através da adição de um produto de escorificação. Este produto é constituído à base de um silicato que reage com a escória, contribuindo no aumento da viscosidade e do volume da camada da escória, facilitando a sua remoção [6].

Depois da carga total se encontrar no estado fundido é necessário controlar a temperatura do banho metálico. Quando o banho atinge temperaturas entre os 1560-1580 °C é retirada a primeira amostra para análise da composição química, com recurso a um espectrómetro. Através de um *software* de cálculo de cargas são identificadas as quantidades de ferro ligas necessárias, para o acerto da composição química. Ao mesmo tempo, a potência do forno é reduzida, de modo a manter a temperatura e é insuflado árgon pelo fundo do forno. A insuflação de árgon auxilia a transportar os gases, óxidos e outros tipos de inclusões que possam estar presentes, para a superfície do banho [6].

É adicionado as quantidades de ferro ligas necessárias, para ajuste de composição química, acompanhado de um aumento da potência do forno. Sensivelmente 2 a 3 minutos depois é retirada a segunda amostra para verificar se é necessário ou não a adição de mais ferro ligas. Ao longo dos procedimentos descritos, vai sendo efetuado continuamente a escorificação do banho metálico. A potência do forno é novamente reduzida, para estabilizar a temperatura [6].

É efetuada a leitura da temperatura, para verificar se está dentro da gama pretendida para se proceder à sangria. A colher de vazamento é previamente aquecida ao rubro e deslocada para a zona do forno. O árgon é desligado e procede-se à sangria do banho para a colher, sendo realizado simultaneamente nesta etapa o processo de desoxigenação, com adição de Al na colher. No fim da sangria, é medida a temperatura do banho metálico, se este for cerca de 1620°C realiza-se o vazamento. A figura 10 demonstra de forma simplificada o fluxograma do processo[6] .

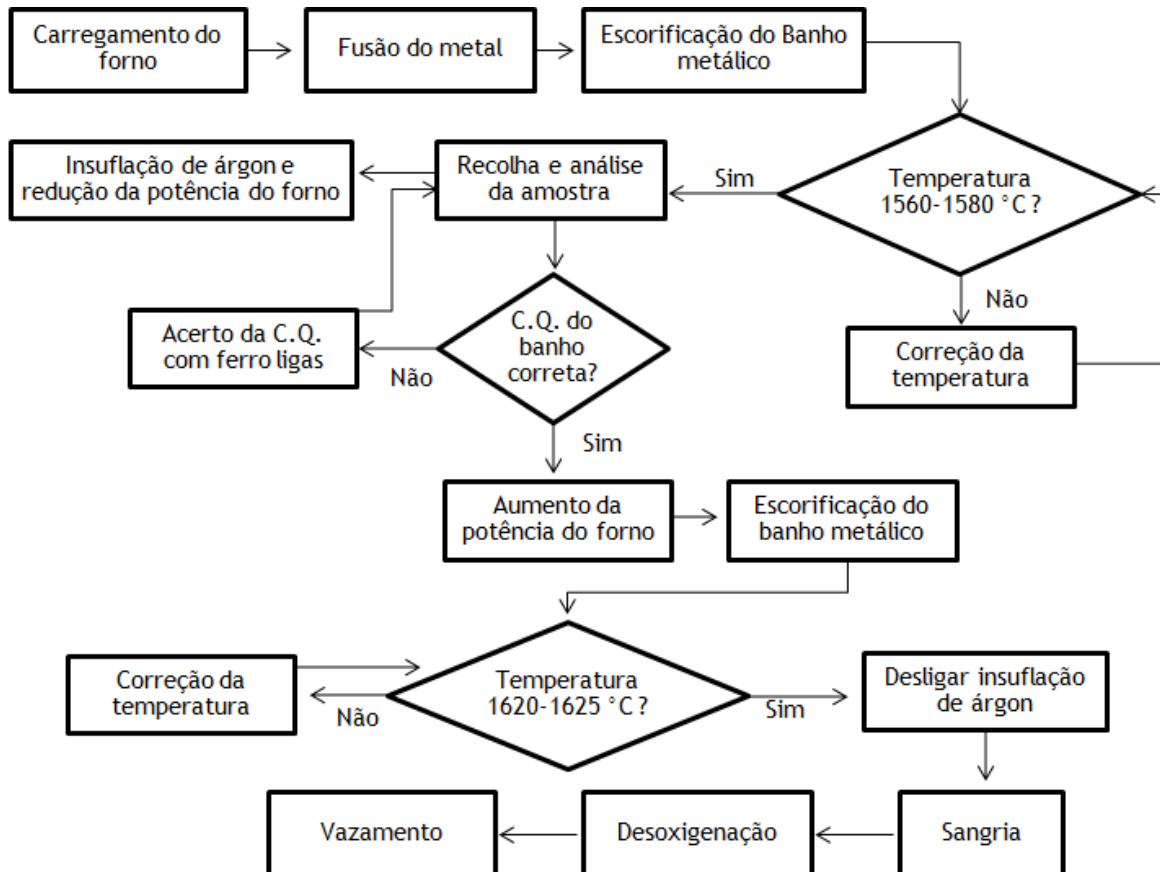


Figura 10 - Fluxograma simplificado do processo de fusão na FAL [6].

2.6. Desoxigenação

A solubilidade do oxigénio, no aço fundido, é de 0,23 % a 1700 °C, porém esta diminui drasticamente durante o arrefecimento para 0,003 %, no estado sólido. Durante o arrefecimento, o oxigénio é segregado formando poros e óxidos com os constituintes do banho (C, Fe e elementos de liga). Este fenómeno afeta consideravelmente a qualidade do aço. Sendo assim, é imprescindível diminuir a concentração de oxigénio no aço [13, 14].

O processo mais expedito para remover o excesso de oxigénio do banho é a desoxigenação. Este processo consiste na adição de elementos, designados de desoxigenantes, com afinidade elevada para o oxigénio. Os desoxigenantes combinam-se com o oxigénio, formando compostos insolúveis que flutuam até à superfície do banho, sendo removidos na escória. Nestas operações de desoxigenação utiliza-se, por exemplo, CaSi, Ti, Si, Al, Mn e FeSi. A desoxigenação pode ser realizada no forno, adicionando CaSi

A FAL utiliza ainda outro método de desoxigenação desenvolvido pela *Capital Refractories*. O processo consiste na incorporação de um dispositivo de fornecimento de gás integrado, pressionado isostaticamente, à base do refratário (cadinho). As paredes e base do cadinho apresentam uma granulometria grosseira, permitindo ao gás injetado percorrer livremente e facilmente através do banho. A parede exterior do cadinho, normalmente, é revestida com um selante inorgânico para inibir a perda de gás através da superfície externa (Figura 12.a) [18].

O banho apresenta disperso na sua constituição gases como, O_2 , H_2 e N_2 resultantes do contacto entre o topo da superfície do banho e a atmosfera. Contêm ainda óxidos e sulfuretos como, MnO , MnS , SiO_2 e Al_2O_3 , consequência das reações da carga com o O_2 (Figura 12.b) [6, 18].

A diferença de densidades entre o árgon e o ar atmosférico, respetivamente 1,78 e 1,23 Kg/m^3 , permite ao árgon fluir no banho, até à sua superfície, criando uma camada protetora. Deste modo, o contacto e, por conseguinte a entrada do ar atmosférico são impedidos, evitando assim a oxidação do banho metálico [6, 18].

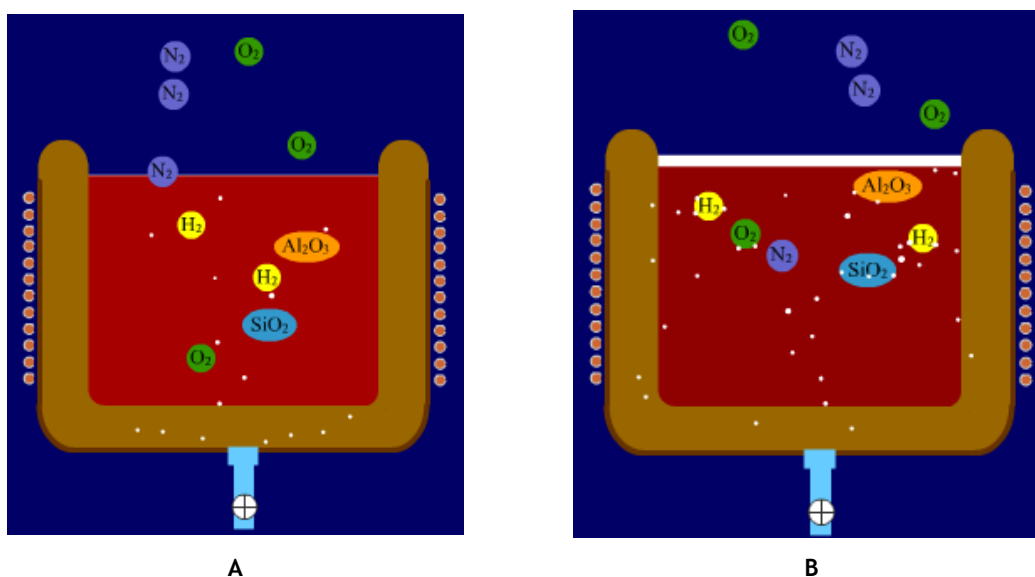


Figura 12 - Esquema do comportamento do banho quando se inicia o purgamento com árgon (a), e formação da camada protetora (b) [18].

Após ser criada a camada protetora, o árgon continua a ser insuflado e as bolhas de gás começam a ligar-se às impurezas, óxidos e sulfuretos fazendo-as flutuar e transportando-as, para a superfície do banho. Sendo assim, forma-se uma camada de escória (Figura 13.a), que é removida após adição de uma aglomerante, ficando o banho apto a ser vazado (Figura 13.b) [6, 18].

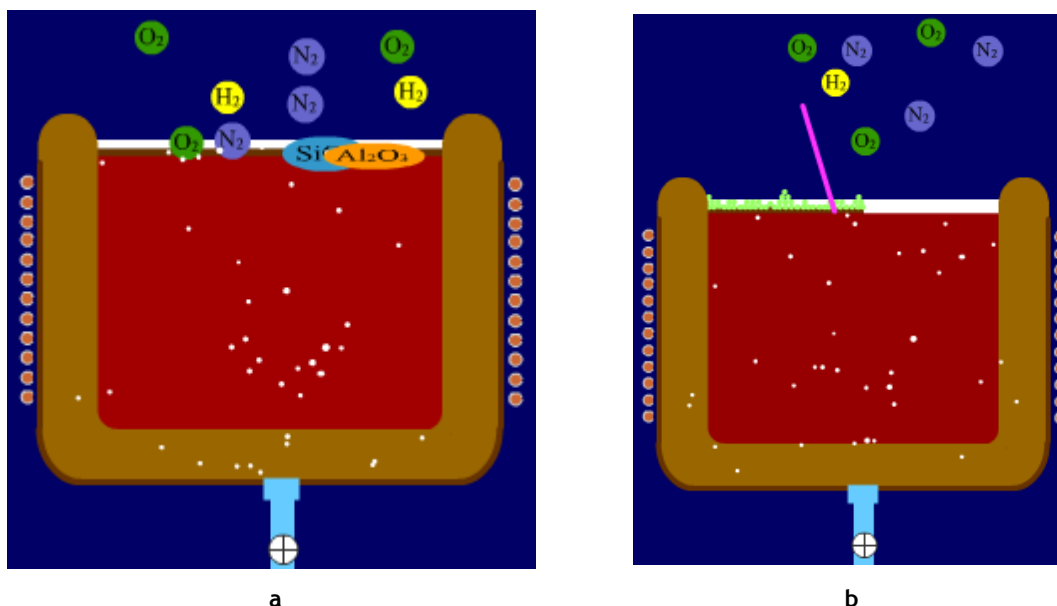


Figura 13 - Esquema do transporte das impurezas por parte do argônio para a superfície (a) e da formação e remoção da camada de escória (b) [18].

Este processo é bastante eficaz na transmissão dos benefícios da difusão de gás para o metal, uma vez que se consegue alcançar a homogeneização do fundido, a remoção das partículas de escória à superfície e a eliminação dos gases do banho [18].

2.7. Tratamento térmico

Os aços inoxidáveis austeníticos são, normalmente, sujeitos a um tratamento de solubilização, para controlar a microestrutura e as propriedades mecânicas. O principal objetivo consiste em remover as modificações estruturais resultantes do processo de fabrico, na dissolução dos precipitados e da ferrite delta. A precipitação dos carbonetos ocorre entre os 425 e 900 °C, por isso é essencial uma temperatura de solubilização acima desta gama. Além disso, a dissolução dos precipitados é relativamente lenta, pelo que é necessário adotar temperaturas mais elevadas. No entanto, não devem ser utilizadas temperaturas demasiado elevadas, para evitar o crescimento de grão acentuado e a oxidação superficial das ligas. Sendo assim, a temperatura do tratamento de solubilização recomendada situa-se entre os 1040 e 1120 °C [1, 19, 20].

A temperatura de solubilização varia conforme a composição química da liga. A espessura de secção característica do fundido condiciona a temperatura, o tempo e o modo de arrefecimento. Durante o aquecimento, deve ser garantido uma permanência o mais curta possível, entre os 475 e 821 °C, devido à precipitação da fase σ [4, 19].

O arrefecimento a partir da temperatura de solubilização deve ser o mais rápido possível, sem provocar distorção geométrica. Se os limites de distorção permitirem, deve ser realizado uma têmpera em água. Quando o arrefecimento a jato de ar em secções finas provoca distorção, o arrefecimento deve ser realizado ao ar calmo. Neste caso, se o arrefecimento ao ar não conseguir evitar a precipitação de carbonetos, a resistência máxima à corrosão é afetada [19].

Os aços com Mo na composição química, como o CF8M, não necessitam de têmpera em água, como meio de arrefecimento. Porém, como são susceptíveis à sensibilização não devem ser expostos a temperaturas na gama dos 540 a 760 °C [4].

O controlo da atmosfera do forno é imprescindível, para prevenir a cementação e condições excessivamente oxidantes. A absorção de carbono pelos aços não pode ser controlada, o impacto direto de chama deve ser prevenido e é necessário manter um baixo teor de enxofre na atmosfera do forno [5].

2.8. Resistência à corrosão

A corrosão consiste numa reação química ou eletroquímica, entre o meio envolvente e o material, degradando o material e as suas propriedades. A resistência à corrosão nos aços inoxidáveis é avaliada pela capacidade deste passivar e manter o filme passivo, quando sujeito à ação de um determinado ambiente. O aço inoxidável austenítico apresenta uma boa resistência à corrosão uniforme, porém, sob certas condições, são susceptíveis à corrosão intergranular, à corrosão por picada e corrosão sob tensão [21, 22].

2.8.1. Sensibilização à corrosão intergranular

A diminuição acentuada da solubilidade do carbono com a diminuição da temperatura é propícia à precipitação de carbonetos de cromo na matriz. A figura 14 apresenta um diagrama simplificado da solubilidade do C na austenite. Segundo o qual, acima de 0,03 % o C é solúvel na austenite para temperaturas acima dos 800 °C. Ligas que contenham mais que 0,03 % de C podem precipitar carbonetos de cromo, do tipo $M_{23}C_6$ durante o arrefecimento. A precipitação ocorre, geralmente, nas fronteiras de grão ficando a matriz empobrecida em cromo (Figura 15). Deste modo, o aço fica sensibilizado à corrosão intergranular (Figura 16). O fenómeno ocorre com maior intensidade para a gama de temperaturas de 400-850 °C [21, 23].

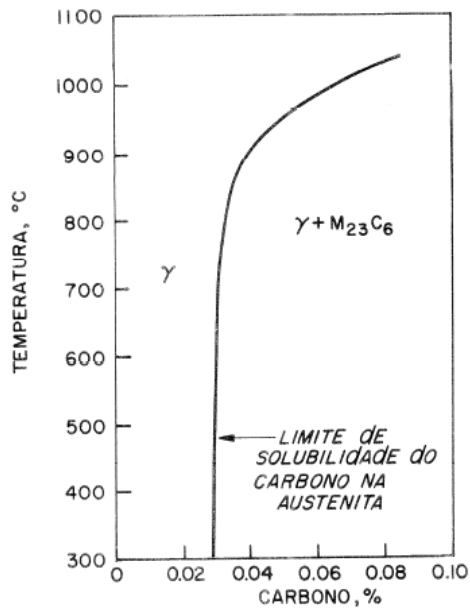


Figura 14-Solubilidade do C na liga Fe-18Cr-8Ni [23].

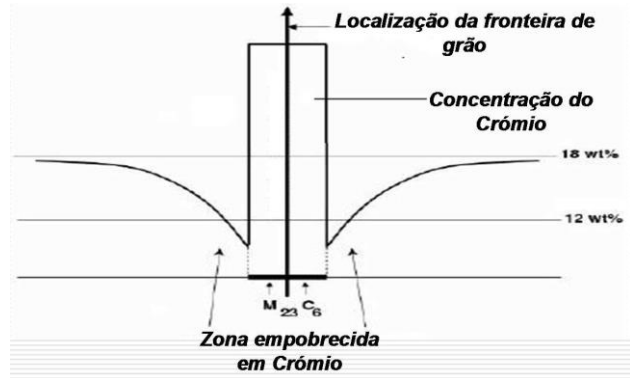


Figura 15- Perfil do teor em Cr na vizinhança de um carboneto [24].

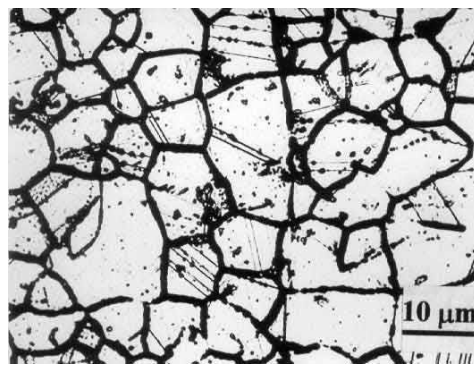


Figura 16- Aço inoxidável austenítico sensibilizado à corrosão intergranular [24].

A figura 17 demonstra a influência do teor de crômio na taxa de corrosão, após ensaio de corrosão em ebulição com 50 % de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e contendo sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$). Verifica-se uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento do teor de crômio [21].

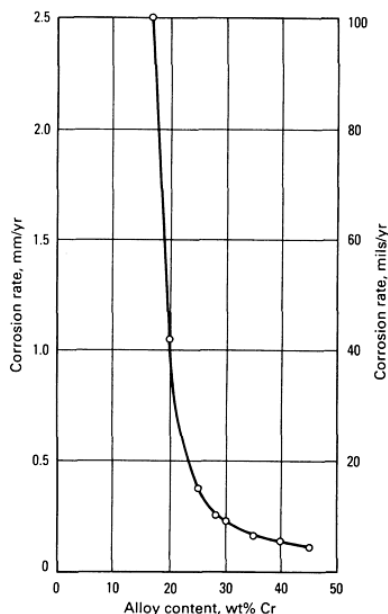


Figura 17 - Efeito do teor de crômio na resistência à corrosão de ligas de Fe-Cr, em ebulição a 50% de H_2SO_4 com $Fe_2(SO_4)_3$ [21].

A suscetibilidade à corrosão intergranular pode ser evitada pela inibição da precipitação dos carbonetos. Estes aços são sujeitos a homogeneização da austenite, a temperaturas entre 1000 e 1100 °C, para dissolver os carbonetos de crômio. Seguindo-se uma hipertêmpera, como referido anteriormente, para evitar que os carbonetos voltem a precipitar.

No processamento industrial do aço, quando as temperaturas de trabalho se situam na zona de sensibilização, é possível impedir a ocorrência deste fenómeno através de ligeiras alterações na composição química. Um procedimento possível é a estabilização do carbono, por adição de elementos carburígenos, como o nióbio e o titânio. Estes elementos imobilizam o carbono, impedindo a precipitação dos carbonetos de crômio. Por conseguinte, formam-se carbonetos de nióbio e titânio, mais estáveis que os carbonetos de crômio. Um exemplo deste procedimento, é o aço 347 AISI que contém nióbio. O tratamento de estabilização do carbono é realizado entre 800 e 900 °C, designando-se estes aços por estabilizadores. Outro método é restringir o carbono para teores iguais ou inferiores 0,03 %, como é o caso dos aços 304L AISI (tabela 2). Contudo, este processo não elimina a sensibilização resultante da exposição em serviço a longo prazo na gama de temperaturas de 425 a 815 °C [21, 25].

3. Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo serão mencionados os materiais utilizados durante o estudo, as técnicas, os métodos e equipamentos que foram necessários para a sua realização.

3.1. Fusão

Foram realizados três fusões distintas, relativamente ao modo de proteção do banho com argon e à desoxigenação, nomeadamente:

- Sem argon e com desoxigenação (D);
- Com argon e sem desoxigenação (A);
- Com argon e com desoxigenação, processo utilizado na empresa (AD).

A tabela 6 indica a carga e respetiva quantidade utilizada em cada fusão, bem como a temperatura de vazamento. Durante o processo de fusão A e AD o banho metálico esteve sujeito a uma limpeza com argon durante 15 minutos (3l/min.). No processo D e AD realizou-se a desoxigenação com adição de 0,15-0,20 % de Al. Em cada fusão foram recolhidos 4 provetes, com a dimensão de 215×25×25 milímetros.

Tabela 6 - Quantidade de cada material utilizado para elaboração do banho AD.

Fusão	Peso (kg)						Temperatura no forno (°C)
	Retornos	AISI 304	FeCr afinado	Mo	Si	Ni	
AD	-	270	11	6	2,8	9	1624
A	34	240	11	5,4	2,6	9	1612
D	38	245	11	5,4	2,6	9	1614

As análises da composição química do CF8M foram realizadas no espectrómetro de emissão ótica *Spectromax*. Este processo usa uma fonte de descarga numa atmosfera de argon, produzindo uma faísca na atmosfera, permitindo o seu aquecimento e, conseqüentemente, excitando os átomos. Os átomos excitados são detetados, sendo analisado o comprimento de onda característico (análise qualitativa) e a intensidade da luz (análise quantitativa).

No decorrer do trabalho houve necessidade de solicitar à empresa um novo suplemento de provetes, tendo sido efetuado um novo vazamento. Os provetes fornecidos pela segunda

vez apresentam uma ligeira modificação na composição química, sendo designado por processo AD2. Na tabela 7 é apresentada a composição química, em percentagem ponderal, da liga CF8M dos dois vazamentos do processo AD e dos restantes processos.

Tabela 7 - Composição química obtida em cada processo.

Processo	AD	AD2	A	D
C	0,041	0,0269	0,0433	0,0442
Cr	18,24	18,82	18,80	18,92
Ni	10,58	9,93	10,75	10,77
Mo	2,27	2,25	2,29	2,22
Mn	1,0	1,20	1,03	0,990
N	0,0756	0,0869	0,0682	0,0711
P	0,0233	0,0297	0,0240	0,0264
S	<0,00050	0,0035	0,0018	0,0022
Al	0,0355	0,0328	0,0037	0,0423
Fe	65,3	65,8	65,1	65,0

3.2. Tratamento térmico

Com base em estudos anteriores, estabeleceu-se o plano de tratamentos térmicos exposto na tabela 8. O tempo dos tratamentos térmicos tem extensão desde o tempo mínimo, de uma hora base mais uma hora por 25 milímetros de espessura, recomendado pela bibliografia, a um máximo de três horas. Deste modo, pretende-se analisar o que sucede à microestrutura bruta de fundição quando sujeita a diferentes temperaturas e tempos, e a sua influência na resistência à corrosão [5, 6].

Tabela 8- Plano dos tratamentos térmicos de solubilização, contendo a temperatura, tempo e designação da amostra.

Processamento	Tratamento térmico		Designação da amostra
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	
Sem argon e com desoxigenação	Bruto de fundição		DB
	1050	2	D12
		3	D13
Com argon e sem desoxigenação	Bruto de fundição		AB
	1050	2	A12
		3	A13
Com argon e desoxigenação	Bruto de fundição		ADB
	1050	2	AD12
		3	AD13
	1150	2	AD22
		3	AD23
	1200	2	AD32
		3	AD33

A solubilização a 1050 °C e 1150 °C ocorreu no forno elétrico *Termolab*, com controlador *Shimaden FP2*, existente no departamento de Engenharia Metalúrgica da Faculdade de Engenharia. Os tratamentos térmicos foram realizados com uma taxa de aquecimento de 8°C/s e com a temperatura controlada por um termopar calibrado, do tipo K (Anexo B). Seguido de arrefecimento em água, à temperatura ambiente. O tratamento térmico a 1200 °C foi realizado na FAL, devido ao limite de temperatura de utilização dos fornos do DEMM.

3.3. Caracterização microestrutural

Procedeu-se ao corte de uma amostra de cada provete em bruto de fundição e após tratamento térmico. Cada amostra foi marcada com uma designação, como referido na tabela 8, para possibilitar a sua distinção.

As amostras foram sujeitas a desbaste húmido com lixas de SiC de 120, 320, 500 e 1000 mesh, por ordem de utilização, a uma velocidade de 300 rpm. Seguindo-se a fase de acabamento, a uma velocidade de 150 rpm sem água, em panos impregnados com solução abrasiva de diamante de 6µm e 1µm. Após cada fase de polimento, as amostras foram lavadas em água corrente e submetidas, durante 2 minutos, a lavagem por ultrassons em acetona para reduzir a contaminação entre etapas.

Realizou-se o ataque químico *Groesbeck* modificado, composto por 30 g de KMnO_4 , 30 g de NaOH e 100 ml de H_2O , durante 20 segundos, a uma temperatura entre os 90 e 100 °C, com o objetivo de evidenciar a ferrite com uma cor escura.

Para calcular o perímetro e quantificar a percentagem de ferrite recorreu-se a um *software* de processamento e análise de imagem, o *ImageJ*. Este permite quantificar fases distintas através da seleção de cores e comparação da área selecionada com uma medida padrão, relacionável com a escala da imagem. Para tal, recolheu-se imagens de 30 campos por amostra, com uma ampliação de 200×.

Para complementar os resultados obtidos em microscopia ótica, as amostras foram sujeitas a análise em microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raio-x (EDS). Foram analisadas as amostras AD12, AD22 e AD32 e as amostras sujeitas ao ensaio de corrosão, da prática B. A análise permitiu identificar inclusões e estimar a composição química de zonas de interesse, através da utilização de um algoritmo de aproximação por número atómico, número de massa e fluorescência. As imagens foram captadas por eletrões secundários e por eletrões retro difundidos, avaliando-se a topografia e a composição das diversas fases, respetivamente.

3.4. Ensaio de corrosão

A suscetibilidade à corrosão intergranular das amostras, provenientes dos diferentes processamentos, foi avaliada segundo a metodologia da norma A262 - 02a - *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*.

3.4.1. Prática A

A prática A permite avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular associada à precipitação de carbonetos de cromo, através de uma análise dos resultados visual e comparativa.

Foram cortadas amostras em cubos, com 25 mm de aresta, de cada tipo de provete. Seguido de polimento com lixa de 120 mesh, em cinco faces de cada amostra e preparação metalográfica como referido anteriormente na sexta face.

Procedeu-se à preparação de uma solução de ácido oxálico a 10 %, pela adição de 27,78 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 250 ml de água destilada, com agitação, para dissolução de todos os cristais.

As amostras foram atacadas electroliticamente com 1 A/cm^2 , durante 90 segundos. Seguidamente procedeu-se à limpeza das mesmas, em água quente e com acetona, para evitar a cristalização do ácido oxálico na superfície atacada durante a secagem.

A superfície atacada electroliticamente foi analisada num microscópio ótico, com uma ampliação de $250\times$, como referido na norma. A microestrutura resultante foi classificada por comparação com as microestruturas da norma. As estruturas do tipo *Ditch* ou *Interdendritic Ditches* (Figura 18) denominam-se como “não aceites”, e as estruturas com *Isolate Ferrie Pools* (Figura 19) nomeiam-se como “aceites”.

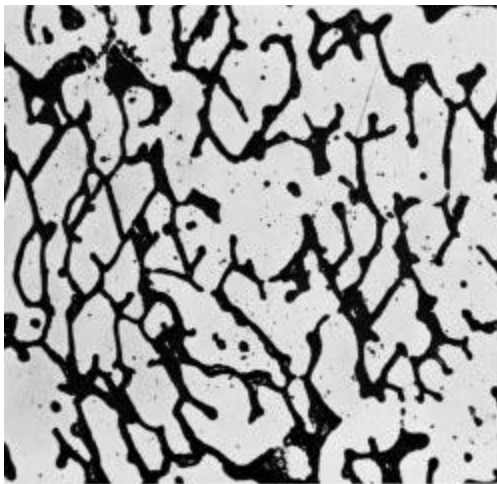


Figura 18 - Micrografia da estrutura *Interdendritic Ditches* ($250\times$) citada na norma A262.

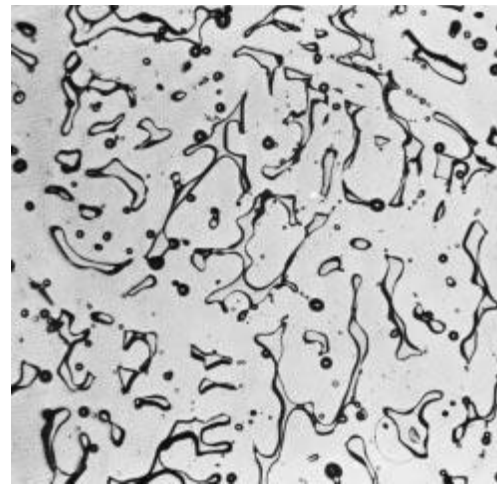


Figura 19 - Micrografia da estrutura *Isolate Ferrie Pools* ($250\times$) citada na norma A262

3.4.2. Prática B

A prática B, no aço inoxidável austenítico CF8M, permite detetar a suscetibilidade ao ataque intergranular associada à precipitação de carbonetos de cromo e à fase sigma.

Foi cortada uma amostra AD12, AD22 e AD32 com uma área de superfície total de 15 cm^2 . As arestas das amostras foram removidas através de polimentos com lixas de SiC de 120 mesh. Todas as superfícies das amostras, incluindo as arestas cortadas, foram polidas com lixas de SiC de 120, 180 e 320 mesh, por ordem de utilização, a uma velocidade de 300 rpm e usando água, como agente lubrificante e arrefecedor. A figura 20 demonstra uma amostra após o acabamento superficial.



Figura 20-Exemplo de uma amostra após acabamento superficial.

Procedeu-se à limpeza das amostras, sendo desgorduradas e secas utilizando sabão e acetona. Em seguida, foram pesadas com aproximação a 0,001 g.

O restante ensaio foi realizado pelo CINFU, porém o seu procedimento é apresentado no anexo C.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo é exposto e discutido os resultados obtidos durante a realização da dissertação.

4.1. Caracterização microestrutural

A análise microestrutural executada nas amostras solubilizadas e em bruto de fundição revelaram uma matriz austenítica (a claro) com “piscinas” de ferrite (a escuro) e pequenas inclusões, de cor preta (Figura 21)

O tratamento térmico de solubilização a 1050 °C, para 2 e 3 horas, não se traduzem numa significativa destruição da estrutura dendrítica e dissolução da ferrite (Figura 22). As estruturas são idênticas entre si e à estrutura em bruto de fundição, contendo cerca de 16 % de ferrite (Figura 25), com forma acicular.

Após solubilização à temperatura de 1150 °C, para tempos de 2 e 3 horas, as microestruturas exibem o início da fragmentação da estrutura dendrítica e uma ferrite com forma acicular e globular (Figura 23). Verifica-se uma diminuição da percentagem de ferrite, comparativamente ao estado em bruto de fundição, de 17,7 % para 14,0 % em 2 horas e para 9,0% para 3 horas (Figura 25). As estruturas com diferentes tempos de solubilização são semelhantes, mas apresentam uma diferença de 5 % na quantidade de ferrite.

À temperatura de 1200 °C a estrutura dendrítica é totalmente destruída e a ferrite exibe uma forma acicular e globular (Figura 24). A quantidade de ferrite diminui aproximadamente 5,4 % após 2 horas e 8,3 % para 3 horas (Figura 25). Não se observa diferenças significativas entre as microestruturas solubilizadas com tempos distintos. Porém a amostra sujeita a 3 horas de tratamento térmico ostenta menos 4 % de ferrite comparativamente com a amostra tratada durante 2 horas.

Sendo assim, os tratamentos térmicos durante 2 e 3 horas não revelam diferenças significativas a nível de estrutura, provavelmente devido à curta diferença do tempo. No entanto, apresentam quantidades de ferrite distintas, não sendo visível na

microestrutura porque são diferenças relativamente pequenas. Além disso, os valores dos desvios padrão são relativamente pequenos, sendo em média 0,8 % (Figura 25).

A quantidade de ferrite estimada pelo diagrama de *Schoefer*, para as amostras ADB, AD12, AD13 e AD22 foi de 5 % a 12 % (Anexo D). Esta gama de valores é inferior ao teor de ferrite calculado. Para as amostras AD23, AD32 e AD33 os teor de ferrite calculada encontra-se na gama de valores estimado pelo diagrama de *Schoefer*, 7 % a 16 % (Anexo D).

Como esperado, a cinética de dissolução e a destruição da estrutura dendrítica ocorre para temperaturas de solubilização mais elevadas. Sendo a temperatura de 1200 °C que permite uma destruição total da estrutura dendrítica, maior dissolução dos precipitados e da ferrite.



Figura 21 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, em bruto de fundição.

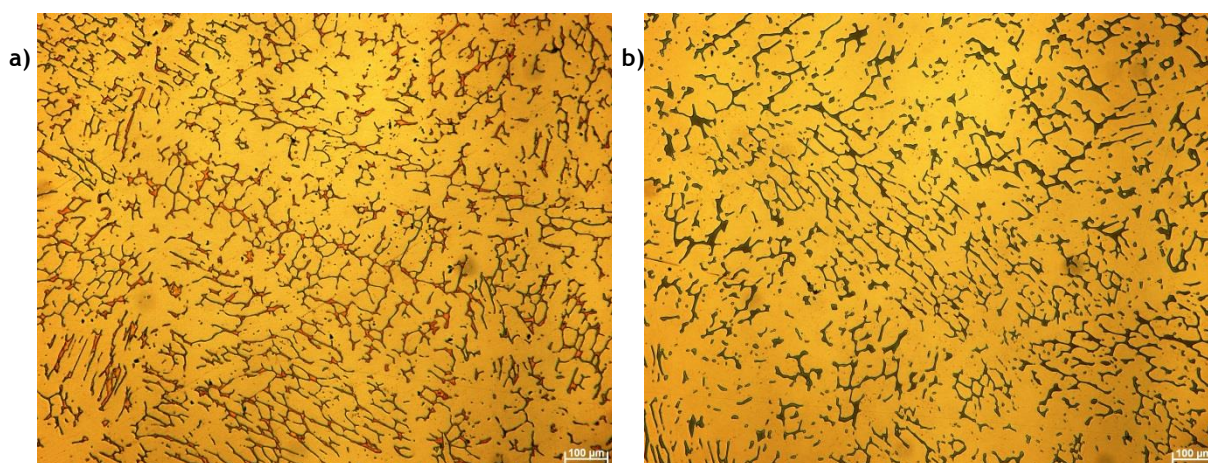


Figura 22 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1050 °C durante 2 horas e (b) 3 horas.

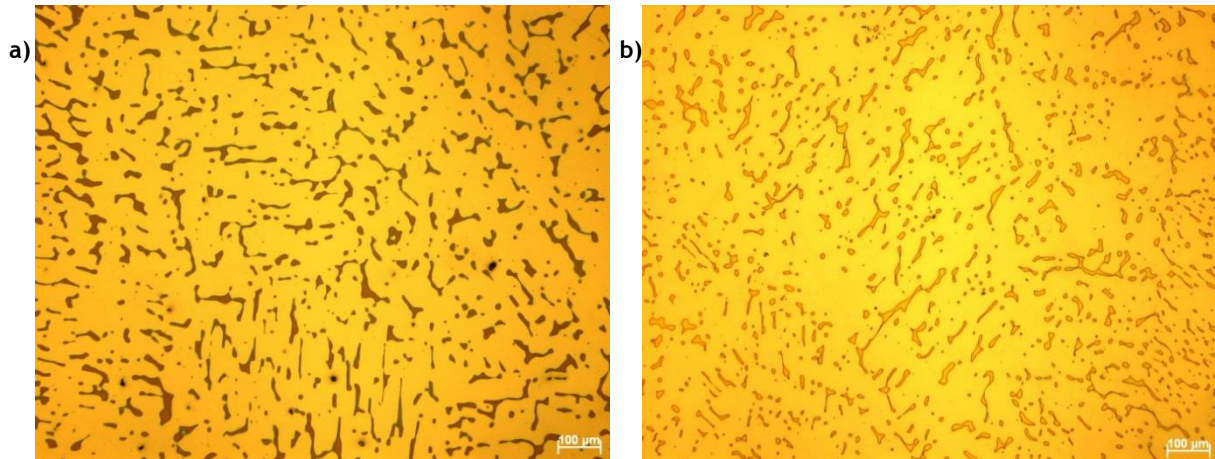


Figura 23 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1150 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas.

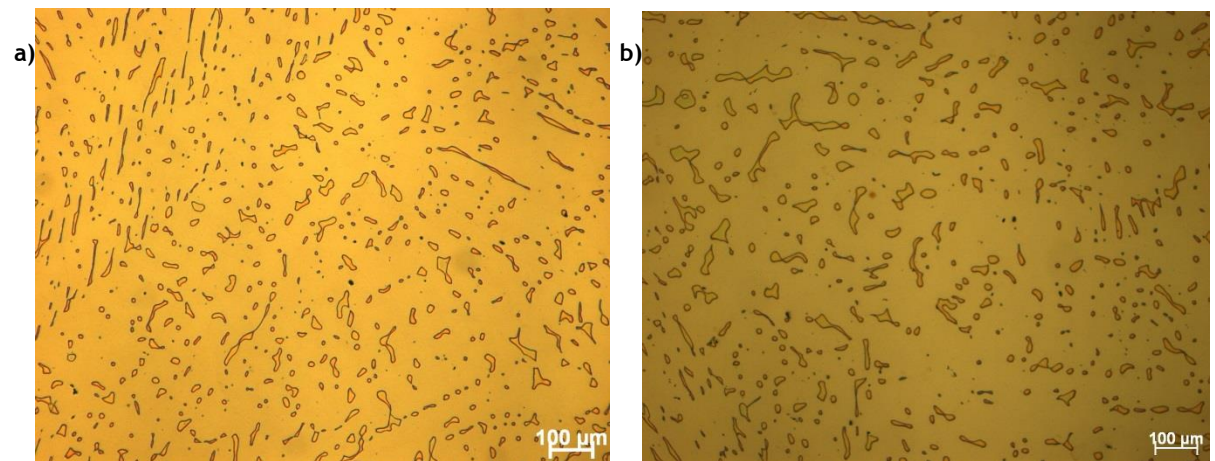


Figura 24 - Microestrutura do aço inoxidável CF8M, (a) solubilizado a 1200 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas.

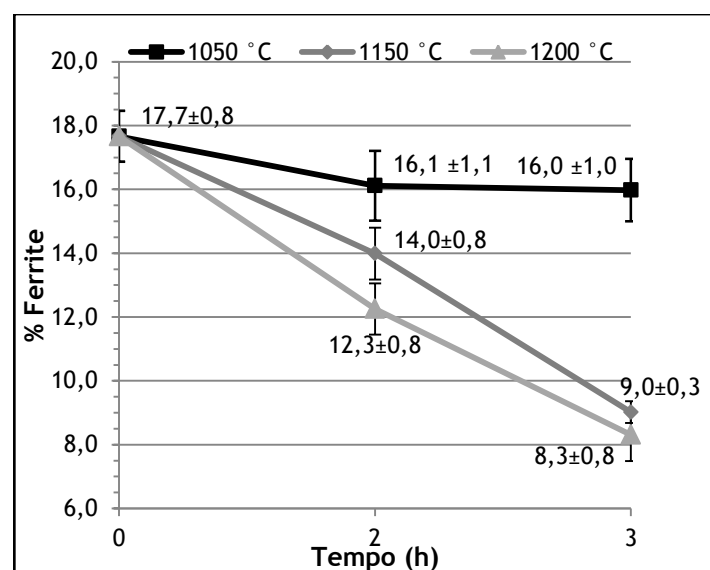


Figura 25 - Quantificação da percentagem de ferrite das amostras obtidas no processamento AD.

A microestrutura da amostra AD12 (Tabela 8) obtida por MEV exibe uma matriz austenítica (Zona 1), com “piscinas” de ferrite (Zona 3) e inclusões (Figura 26). Da análise dos espectros obtidos da zona 4 e 5 (Figura 27 e 28), da figura 26, retira-se que a zona 4 corresponde a uma inclusão de Al_2O_3 e a zona 5 a MnS. As informações obtidas pelo espectro da zona 2 (Figura 29) sugerem a possibilidade da presença de carbonetos de Mo (MoC). Supõe-se que os restantes elementos estejam evidenciados por efeito de proximidade. A composição química da austenite, da ferrite e do carboneto, bem como os restantes espectros encontra-se no anexo E.

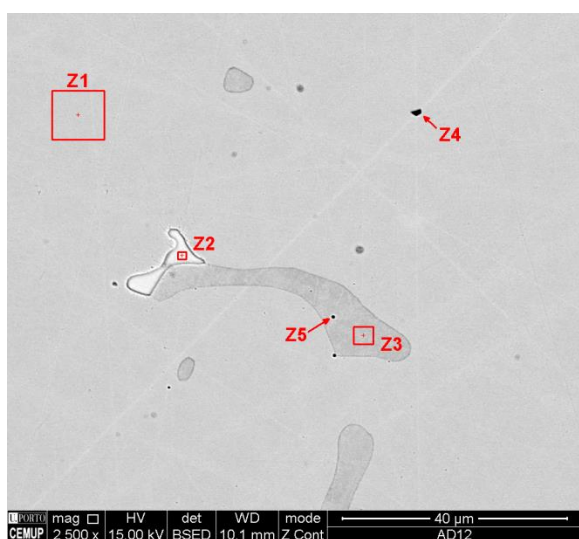


Figura 26- Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z3), carbonetos (Z2), inclusão de Al_2O_3 (Z4) e de MnS (Z5).

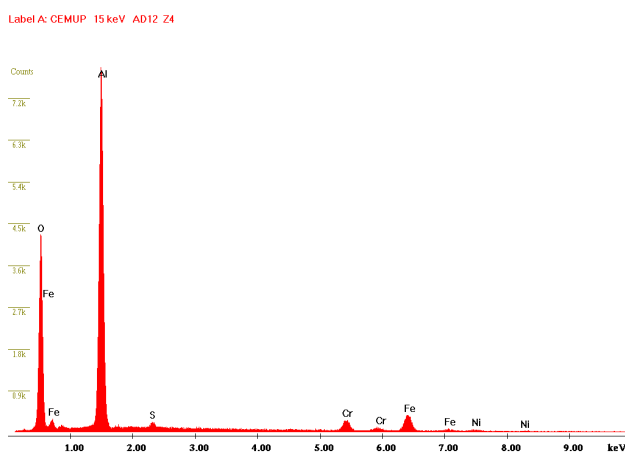


Figura 27 - Espectro obtido da análise da zona 4, da figura 26, identificado como Al_2O_3 .

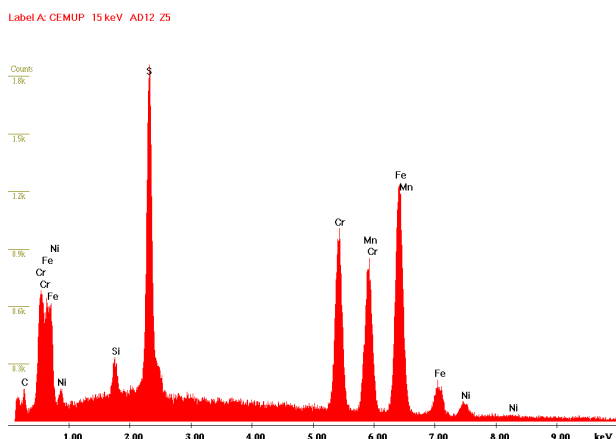


Figura 28 - Espectro obtido da análise da zona 5, da figura 26, identificado como MnS.

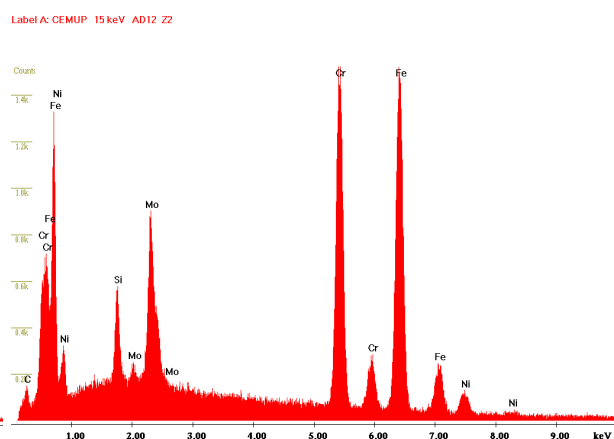


Figura 29 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificado como carboneto.

Da análise da figura 31 é possível verificar a presença de duas inclusões juntas, devido à diferença de tonalidades. O espectro obtido referente à zona 6 (Figura 31), da figura 30, indica a presença de MnS. Enquanto o espectro da zona 7 (Figura 32), da figura 30, corresponde a uma inclusão de Al₂O₃.

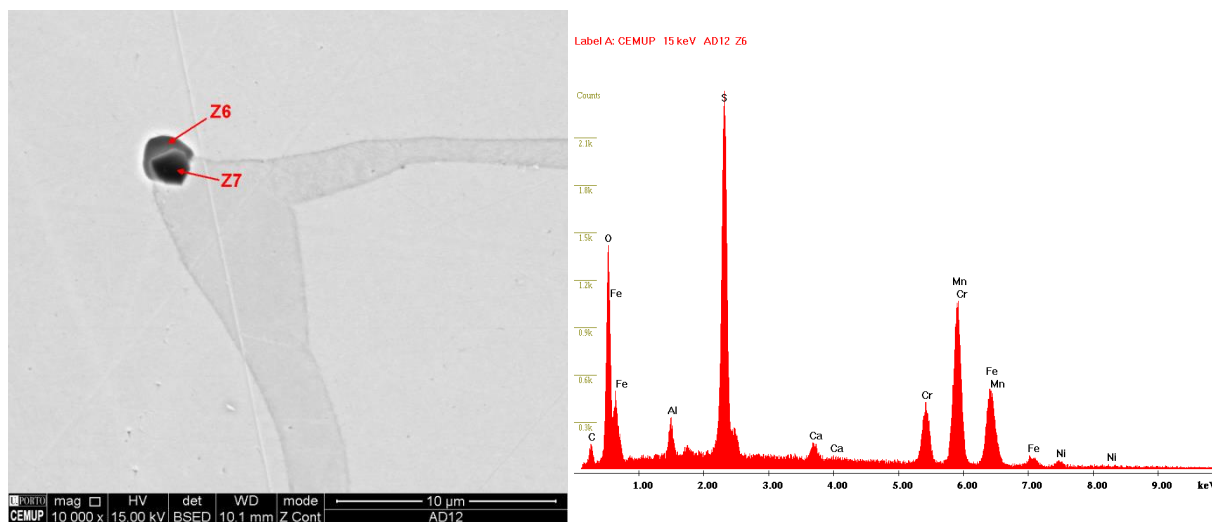


Figura 30 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C durante 2 horas, com inclusão de MnS (Z6) e de Al₂O₃ (Z7).

Figura 31 - Espectro obtido da análise da zona 6, da figura 30, identificado como MnS.

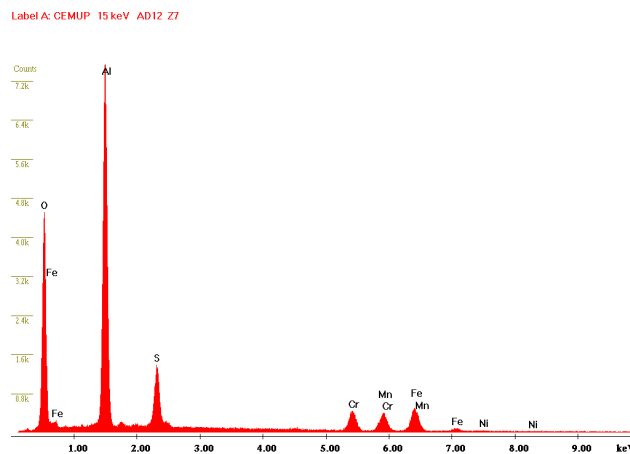


Figura 32 - Espectro obtido da análise da zona 7, da figura 30, identificado como Al₂O₃.

A fotomicrografia das amostras AD22 e AD32 (Tabela 8) obtidas por MEV revelam a presença de inclusões (Figura 33 e 35). A análise do espectro no ponto Z3 (Figura 34 e 36), da figura 33 e 35, exibe picos elevados para o alumínio e o oxigênio, indicando a presença de uma inclusão de Al₂O₃, produzida durante a desoxigenação e que permaneceu no banho.

O espectro correspondente à zona 4 (figura 37), presente na figura 35, apresenta picos de elevada intensidade para o alumínio, o oxigênio, enxofre e o manganês. Deste modo, é provável que seja uma inclusão complexa constituída por Al_2O_3 , com alumínio proveniente da desoxigenação do banho e MnS . Nesta inclusão, uma vez mais, o sulfureto de manganês volta a aparecer associado à alumina, precipitando nesta. Os espetros obtidos das restantes zonas, da figura 33 e 35, estão presentes no Anexo F e G.

Sendo assim, verifica-se a presença de inclusões de alumina proveniente da desoxigenação em todas as estruturas. Nos campos analisados só se identificou carbonetos na amostra solubilizada a 1050°C . Deste modo, especula-se que na amostra AD22 e AD32 os carbonetos tenham sido solubilizados durante o tratamento térmico.

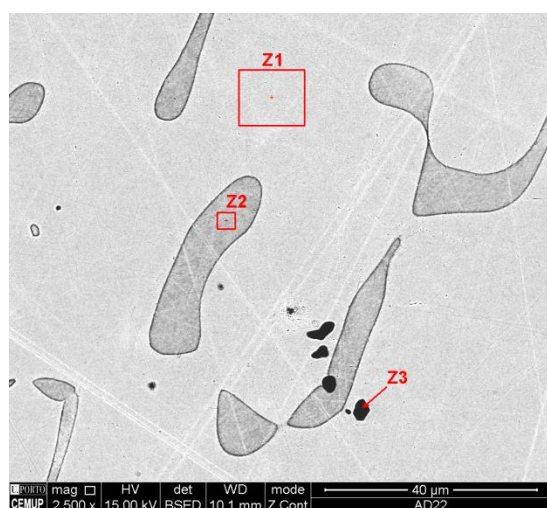


Figura 33 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1150°C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z2) e inclusões de Al_2O_3 (Z3).

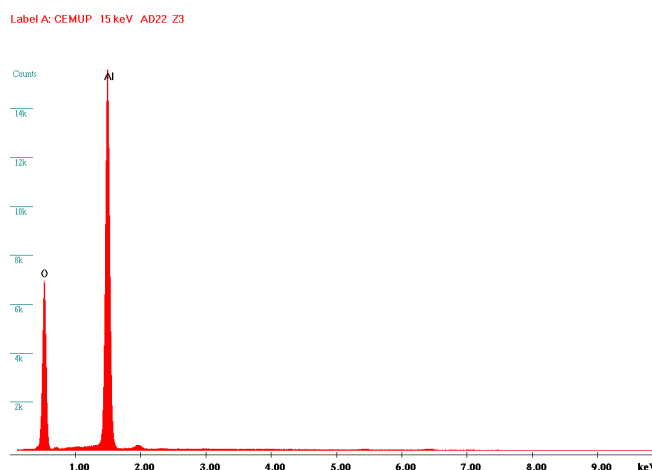


Figura 34 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 33, identificado como Al_2O_3 .

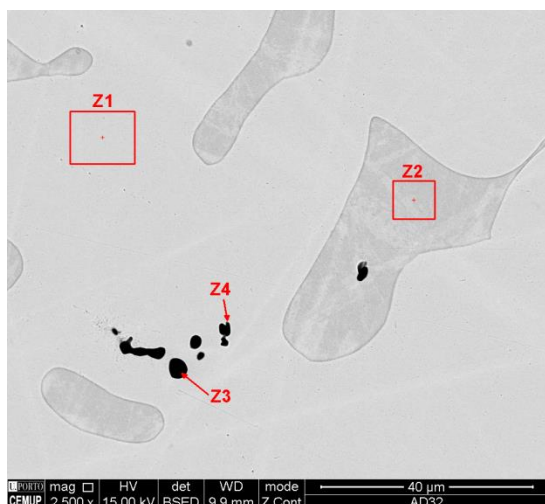


Figura 35 - Microestrutura em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C durante 2 horas, exibe uma matriz austenítica (Z1) com piscinas de ferrite (Z2), inclusões de Al_2O_3 (Z3) e de MnS (Z4).

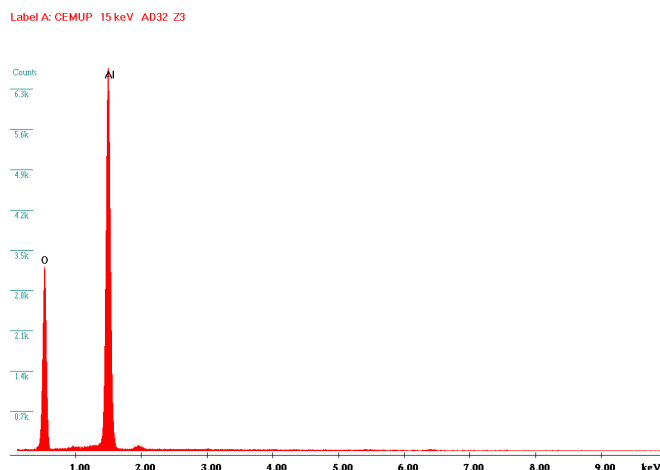


Figura 36 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 35, identificado como Al_2O_3 .

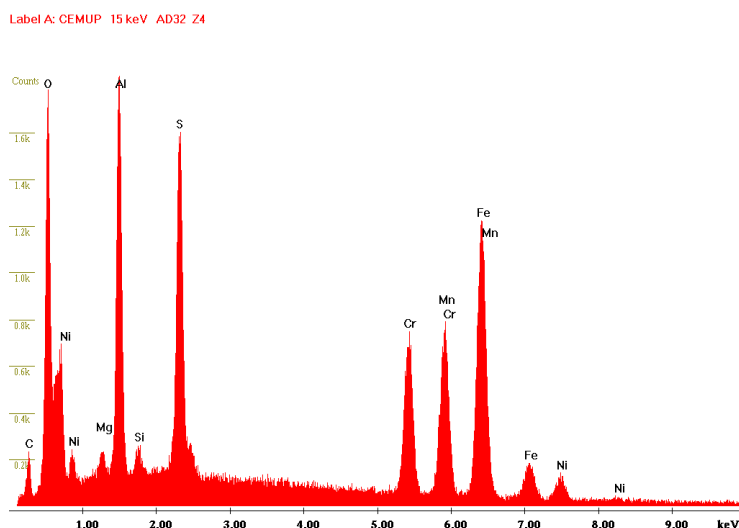


Figura 37 - Espectro obtido da análise da zona 4, da figura 35, identificado como MnS .

4.2. Análise dos processos

O processo D apresenta uma estrutura com maior quantidade de inclusões comparativamente com os restantes processos (Figura 38.a). Possivelmente devido ao contato da superfície do banho metálico com a atmosfera permitir a contaminação do banho com introdução de oxigénio. Verifica-se ainda um menor rendimento da desoxigenação com o alumínio, perdendo 37 % sobre a forma de Al_2O_3 .

O processo A aparenta exibir menos inclusões relativamente ao processo D (Figura 38.b). A insuflação de árgon permite criar uma camada protetora no topo do banho, impedindo a introdução de oxigénio e eliminação do mesmo através do transporte dos óxidos que são removidos na escória.

No processo AD o rendimento da desoxigenação é ligeiramente superior, ao do processo D, e perde-se 33 % de Al sobre a forma de Al_2O_3 . Além disso, o banho metálico é protegido pela insuflação de árgon. Deste modo, a conjugação das duas técnicas permite obter um banho metálico mais limpo, resultando numa estrutura com menos inclusões (Figura 38.c).

As amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento não revelam diferenças significativas relativamente à estrutura e forma da ferrite (Figura 39 e 40).

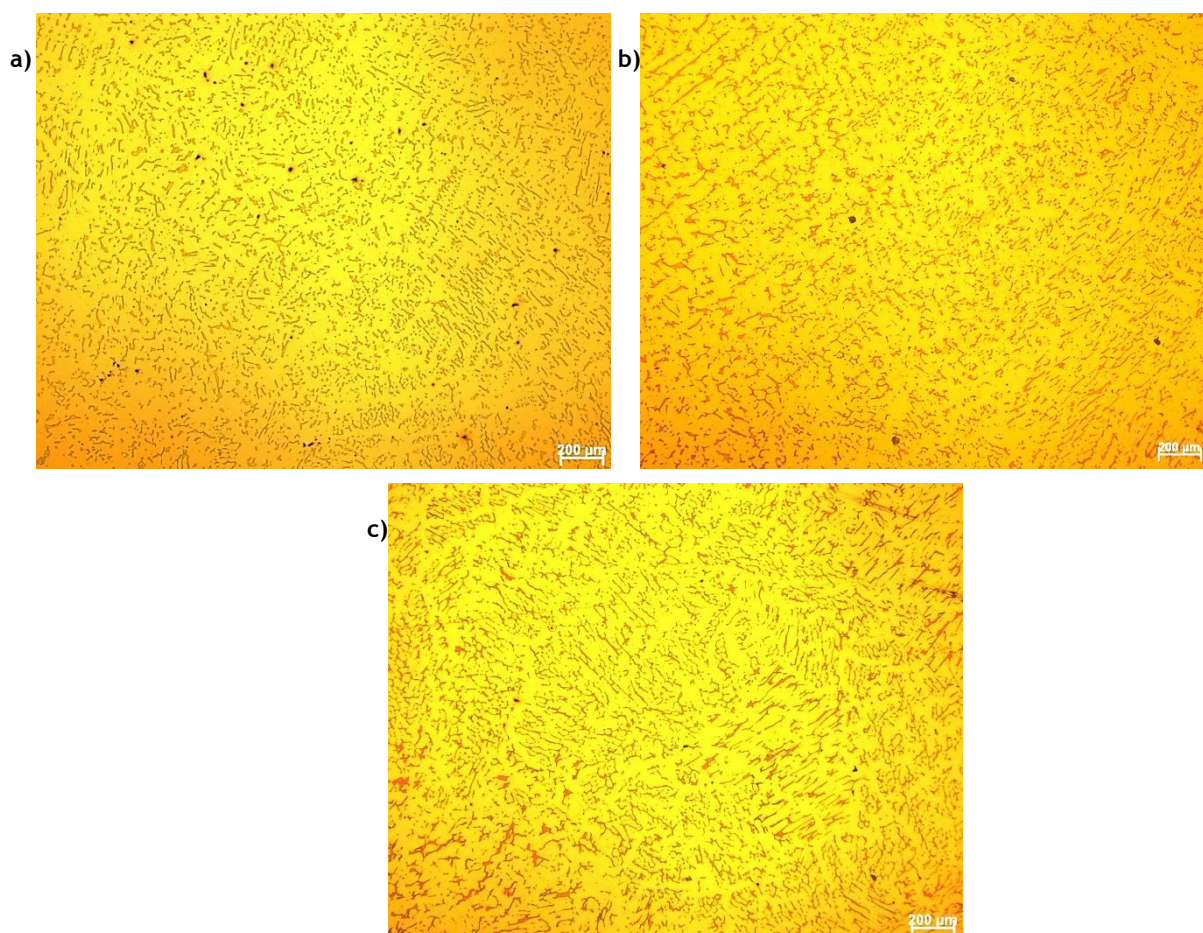


Figura 38- Microestrutura de uma amostra obtida pelo processo (a) com desoxigenação (D) (b) com árgon (A) e (c) com desoxigenação e árgon (AD).

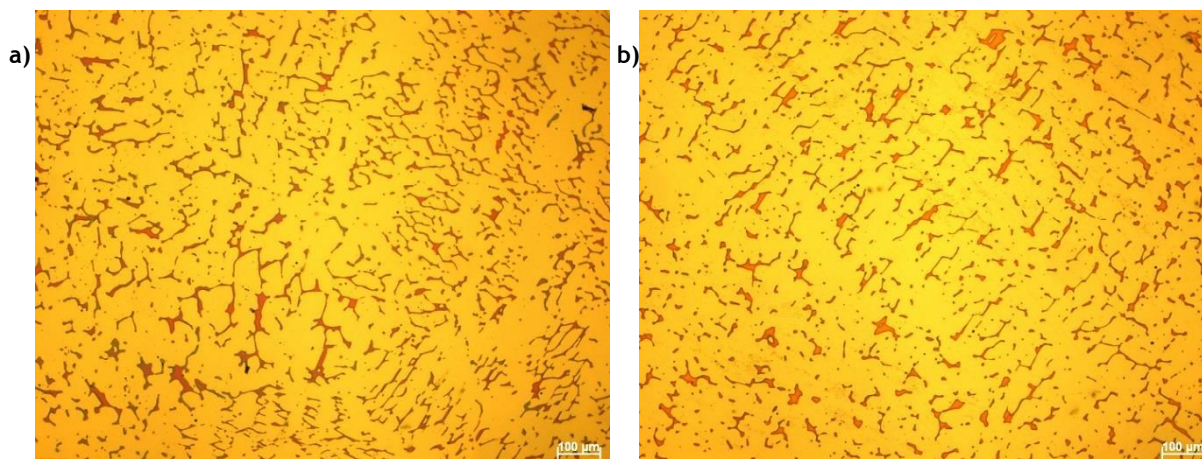


Figura 39 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo A, após solubilização a 1050 °C (a) durante 2 horas e (b) 3 horas.

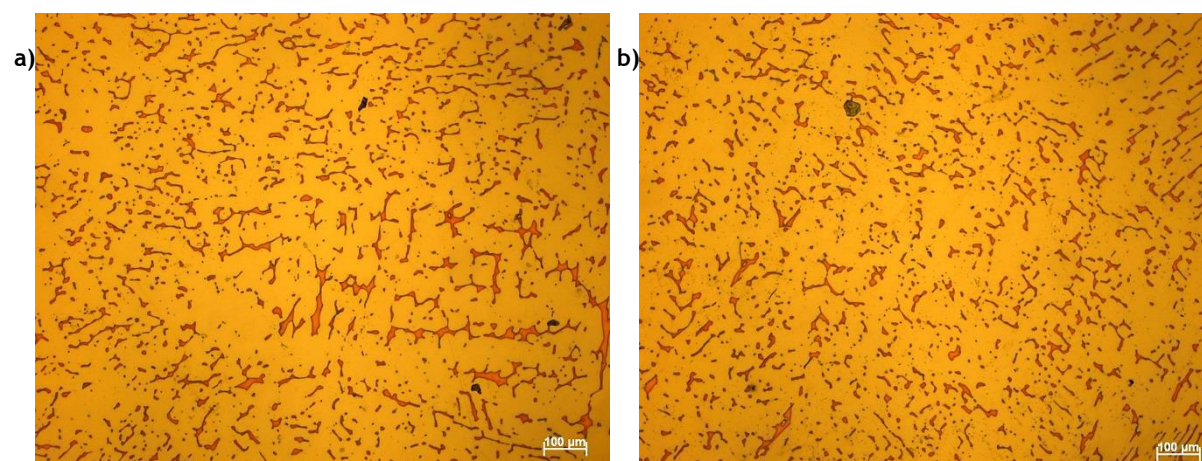


Figura 40- Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo D, após solubilização a 1050 °C (a) durante 2 horas e (b) 3 horas.

4.3. Ensaio de Corrosão

4.3.1. Prática A

As microestruturas referentes às amostras em bruto de fundição, após o ensaio de corrosão são idênticas à microestrutura identificada na norma A262 como “*Interdendritic Ditches*” (Figura 41). Segundo a norma, este tipo de microestrutura é classificada como “não aceite”, sendo suscetíveis à corrosão intergranular por precipitação de carbonetos de cromo.

Todas as amostras sujeitas ao ensaio de corrosão, após tratamento térmico de solubilização, apresentam uma microestrutura do tipo “*Isolate Ferrite Pools*”, conforme

a norma. Deste modo, estas microestruturas são classificadas como “aceites (Figura 42, 43 e 44).

Deste modo, é possível assumir que ocorreu dissolução dos carbonetos durante o tratamento térmico, uma vez que as amostras tratadas não evidenciam suscetibilidade à corrosão intergranular ao contrário das amostras em bruto de fundição. No entanto, nas amostras obtidas pelo processo AD a existência de pequenos pontos de corrosão localizada (pontos pretos) é significativamente menor à das amostras do processo A e D. Sendo assim, presumivelmente as amostras do processo AD apresentam uma resistência à corrosão mais elevada.



Figura 41 - Microestrutura, das amostras em bruto de fundição, após Prática A, obtidas pelo (a) processo A (b) processo D (c) Processo AD

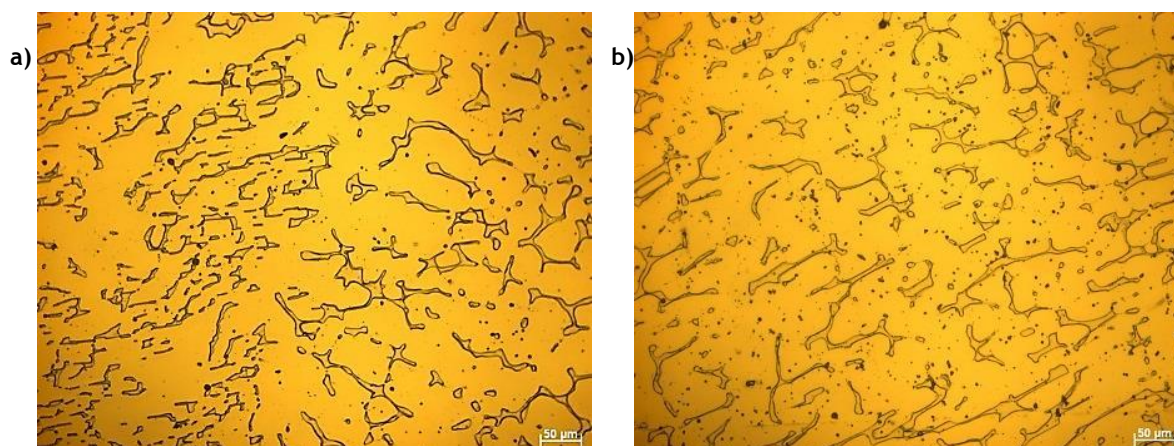


Figura 42 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo A, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 °C durante 2 h (b) e durante 3 h.

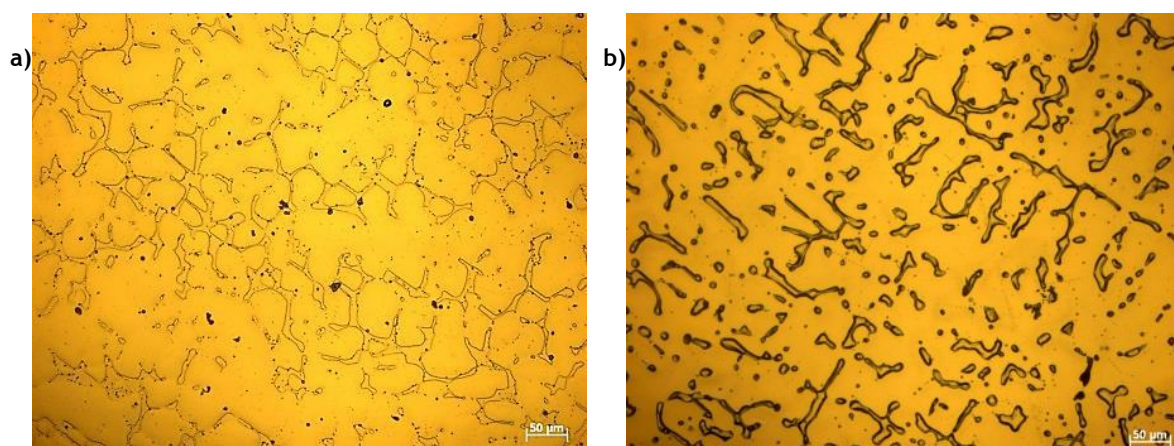
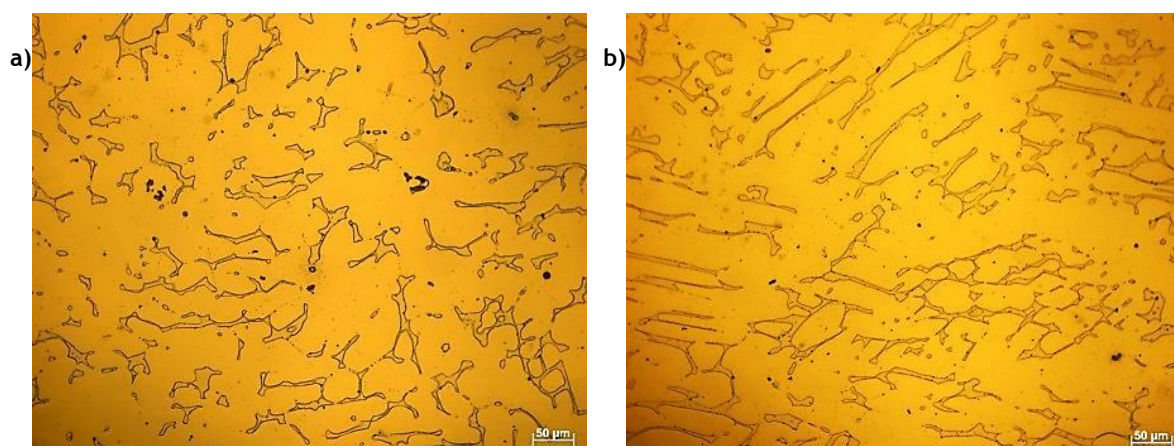


Figura 43 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo D, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 °C durante 2 h (b) e durante 3 h.



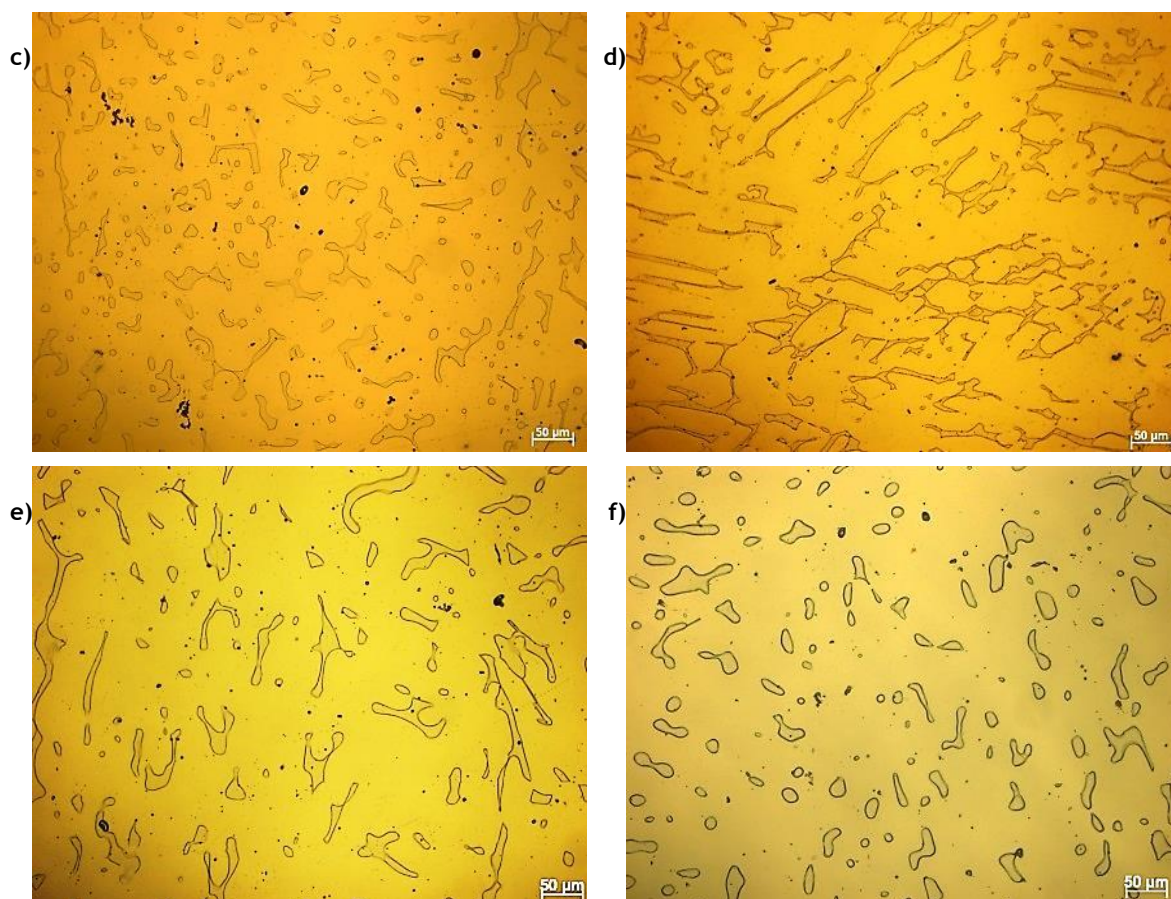


Figura 44 - Microestrutura, das amostras obtidas pelo processo AD, após Prática A (a) solubilizadas a 1050 ° C durante 2 horas e (b) 3 horas, (c) a 1150 ° C durante 2 horas e a (d) 3 horas e a (e) a 1200 ° C durante 2 horas e (f) 3 horas.

4.3.2. Prática B

As microestruturas das amostras AD12, AD22 e AD32 (Tabela 8) foram classificadas como aceites na prática A, porém foram submetidas à prática B para avaliar a existência de corrosão e as diferenças entre si.

A amostra AD32 apresenta maior taxa de corrosão, porém era esperado um resultado oposto (Tabela 9). Visto ser a amostra sujeita a temperaturas mais elevadas, a dissolução de carbonetos e da fase sigma deveria ser superior e, presumivelmente, mais resistente à corrosão intergranular. Além disso, na análise em MEV, da amostra AD32, não se observou a existência de carbonetos (Figura 35). Contudo, possivelmente tal facto deve-se à presença de corrosão localizada conduzindo a uma maior perda de massa (Figura 45 e 46). Tendo em conta que a preparação da amostra é uma etapa crucial do ensaio de corrosão, como a corrosão aparenta iniciar-se na zona da aresta,

provavelmente esta poderá não ter sido removida na perfeição, tornando-se numa zona crítica à corrosão.

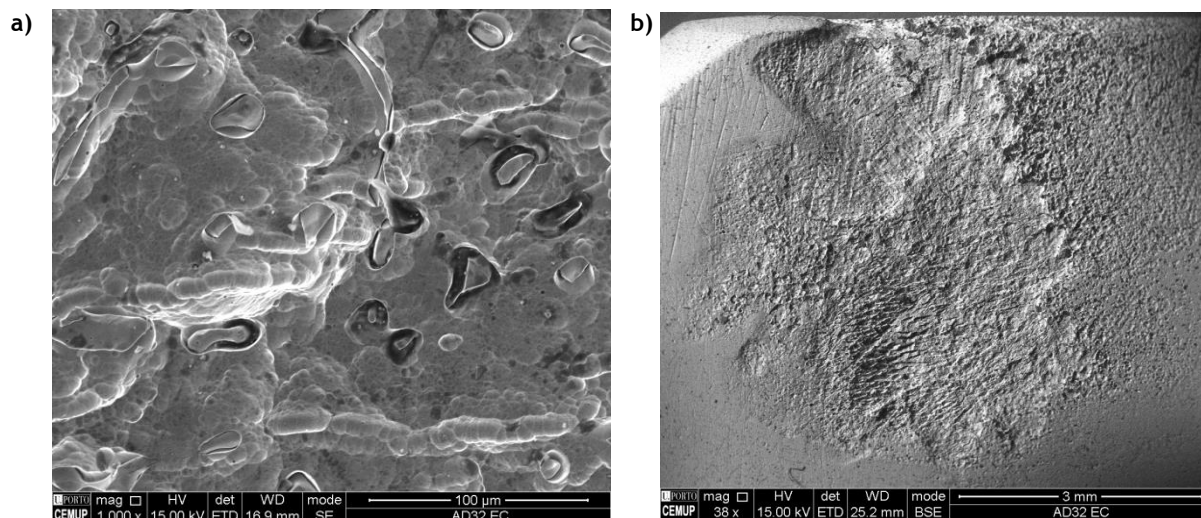


Figura 45- Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C, durante 2 horas, zona com corrosão localizada, a) a maior ampliação e b) a menor ampliação.



Figura 46 - Diferentes vistas da corrosão localiza a olho nu.

Verifica-se uma taxa de corrosão mais elevada na amostra AD12 relativamente à AD22 (Tabela 9). Esta diferença é expectável, devido à observação de carbonetos em MEV, na amostra AD12 sem ensaio de corrosão (Figura 26), enquanto na amostra AD22, não se verificou a presença de carbonetos (Figura 33). Este facto permite afirmar que para temperaturas de solubilização superiores a resistência à corrosão aumenta, devido à dissolução de carbonetos e da fase sigma. Deste modo, é possível afirmar que a amostra AD22 é mais resistente à corrosão intergranular.

Tabela 9 - Massa perdida e taxa de corrosão das amostras após ensaio de corrosão da prática B.

Amostra	AD12	AD22	AD32
Massa perdida (g/cm ²)	$4,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$
Taxa de corrosão (mm/mês)	$3,13 \times 10^{-2}$	$2,81 \times 10^{-2}$	$3,71 \times 10^{-2}$
Taxa de corrosão (mm/dm ² /dia)	82,42	73,99	97,69

A análise das microestruturas em MEV das amostras demonstra que a corrosão ocorre entre a fronteira austenite-ferrite (Figura 47, 48 e 49). No anexo H é apresentado fotomicrografias com diferentes ampliações. Segundo a bibliografia pode ocorrer corrosão intergranular na interface austenite-ferrite, devido à diferença de potencial de corrosão, provocada pela diferença na composição química entre as duas zonas [24, 26, 27].

A bibliografia refere que a corrosão intergranular diminui com a dissolução da ferrite e com a ausência de locais de nucleação [27, 28]. Deste modo, os locais de nucleação são menores para “piscinas” de ferrite com menor perímetro. Sendo assim, calculou-se o perímetro médio das “piscinas” de ferrite (Figura 49). As amostras AD12 e AD22 apresentam “piscinas” de ferrite com perímetro semelhante, aproximadamente de 6,6 μm e 6,3 μm , respetivamente. Enquanto, a amostra AD32 exibe uma ferrite com um perímetro médio de 2,9, pelo que seria de esperar uma taxa de corrosão significativamente menor. Tal facto sugere que a maior perda de massa deve-se à corrosão localizada.

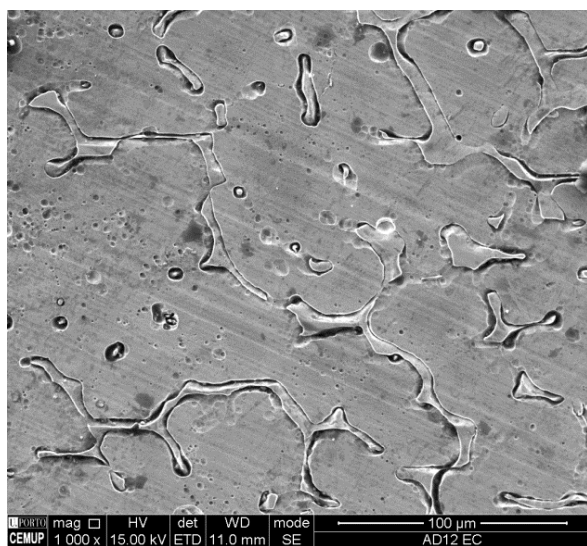


Figura 47 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C, durante 2 horas.

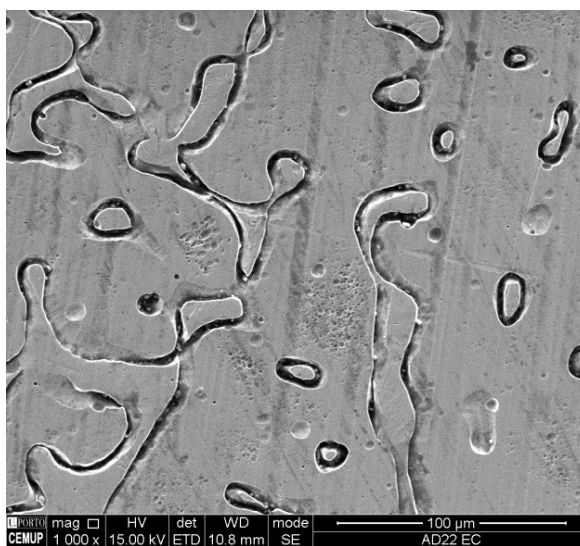


Figura 48 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C, durante 2 horas.

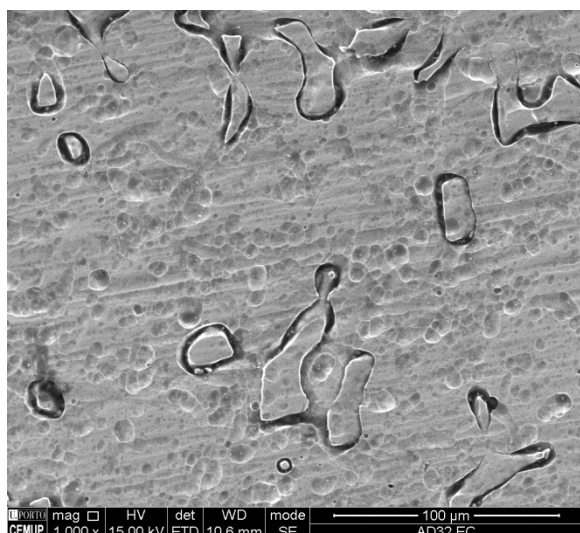


Figura 49 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C, durante 2 horas.

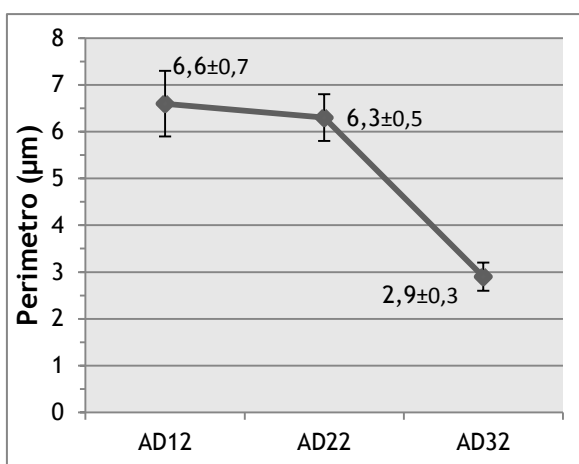


Figura 50 - Perímetro médio da ferrite.

5. Conclusão

Agrupando a informação recolhida durante o estudo em conjunto com o objetivo principal, é possível retirar as seguintes conclusões:

- A temperatura de solubilização de 1200 °C permite obter uma destruição total da estrutura dendrítica, dissolução de carbonetos e maior dissolução de ferrite. Concluindo que a cinética de dissolução ocorre para temperaturas de solubilização mais elevadas.
- A temperatura de solubilização de 1050 °C não é suficiente para a dissolução dos carbonetos, visto que estes foram observados em MEV
- Os tratamentos térmicos para 3 horas não são vantajosos pois não se verifica diferenças significativas a nível de estrutura.
- A análise em MEV permite afirmar que todas as amostras apresentam inclusões de alumina, provenientes da desoxigenação com alumínio.
- O banho metálico deve ser protegido com argon, em conjunto com desoxigenação, porque permite obter um banho metálico mais limpo, resultando numa estrutura com menos inclusões.
- A prática A da norma A262 não requer equipamento específico e é realizado num curto tempo, ao contrário da prática B. Sendo a prática A, o teste mais simples de realizar em ambiente industrial.
- As amostras, tratadas termicamente, submetidas à prática A foram classificadas como “aceites”, sugerindo que não são susceptíveis à corrosão intergranular.
- A taxa de corrosão é menor para a amostra solubilizada a 1150 °C, enquanto a amostra solubilizada a 1200 °C apresenta maior taxa de corrosão, possivelmente devido à ocorrência de corrosão localizada.
- A análise em MEV permite afirmar que a corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo da fronteira austenite-ferrite.

(página em branco intencionalmente)

6. Sugestões para trabalhos futuros

Para evolução do presente trabalho sugere-se:

- Avaliar o efeito do tratamento térmico em peças e provetes com diferentes espessuras;
- Dar continuidade ao estudo da resistência à corrosão do CF8M, pela aplicação da norma G48;
- Estudar o efeito da adição de diferentes teores de alumínio na desoxigenação na resistência à corrosão do CF8M;
- Aprofundar o estudo dos diferentes modos de processamento de banho, determinando os teores de oxigênio finais.

página em branco intencionalmente

7. Bibliografia

1. William F. Smith, *Structure and properties of engineering alloys*, ed. n. edition. 1993: Mc Graw Hill International Editions.
2. William F Smith, *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. Vol. 3. 1998: McGraw-Hill.
3. ASM Metals Handbook, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. Vol. 1. 1993.
4. GILMAR SILVINO DA CUNHA, *INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CF8M (AISI 316)*. 2009, INSTITUTO SUPERIOR TUPY.
5. Pedro Silva, *EFEITO DO PROCESSAMENTO DA LIGA CF8M (316) NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2013, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
6. Filipe Morais, *Processamento de banhos de Aço ao Carbono na Fundição Alto da Lixa*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2012, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
7. ASM Handbook, *Volume 15 Casting*. 1998.
8. *AUSTENITIC ALLOYS*. 7-05-2014]; Available from: www.fondinox.com.
9. Xue-Guan; Kim Song, Seung-Gyu; Baek, Seok-Heum and Park, Young-Chul, *Structural optimization for ball valve made of CF8M stainless steel*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**: p. s258-s261.
10. Carlos Sousa, *Fabrico de Aço Inoxidável numa Fundição Tradicionalmente de Ferro Fundido*, in *Departamento de ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS*. 2001, FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO.
11. KH Lo, CH Shek, and JKL Lai, *Recent developments in stainless steels*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. **65**(4): p. 39-104.

12. Rui Santos, *Efeito da temperatura de recozimento de solubilização na resistência à corrosão e mecânica de aços inoxidáveis duplex*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais* 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
13. Steel University. 14-05-2014]; Available from: <http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=96&pageid=1022068709>.
14. 14-05-2014]; Available from: http://www.emt-india.net/process/iron_steel/sec_steel.htm.
15. Total Materia. *Steel Deoxidation: Part One*. 14-04-2014]; Available from: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=KTS&NM=216>.
16. Total Materia. *Steel Deoxidation: Part Two*. [cited 14-05-2014; Available from: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=KTS&NM=218>.
17. Dmitri Kopeliovich. *Deoxidation of steel*. 14-05-2014]; Available from: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=deoxidation_of_steel.
18. Capital Refractories Limited. 15-05-2014]; Available from: <http://www.capital-refractories.com/uk/gas-diffusers/crucible-gas-diffuser/>.
19. ASM Handbook, *Heat Treating*. ASM International, USA, 1991. 4.
20. Sérgio Souto Maior; Souza Tavares, Vanessa Moura; Souza, José Adailson and Kina, Aline Yae. *Influência dos tratamentos térmicos de estabilização e solubilização na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 347 fundido*. in *Congresso Anual da ABM*. 2007.
21. ASMs Handbook, Vol 13: *Corrosion*. ISBN: 0-08170-019-0. ASM International, USA, 1987.
22. Vicente Gentil, *Corrosão*. 1982.
23. Marco Aurelio Ishida, *Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização*. 2009.
24. Xiaofei Yu, Shenhao Chen, Ying Liu, and Fengfeng Ren, *A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton*. *Corrosion Science*, 2010. 52(6): p. 1939-1947.

25. Marcelo José Gomes da Silva, *Estudo da temperatura de solubilização de aços inoxidáveis austeníticos ASTM A312 TP321 para operação em indústria petroquímica*. SILVA, 2001.
26. OTTO DA SILVA LELLIS and RODOLFO LIBARDI, *ENSAIOS DE CORROSÃO INTERGRANULAR E CORROSÃO POR PITE EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DUPLEX DE ACORDO COM A PRÁTICA A SEGUNDO ASTM E262 E ASTM G48*. 20º Congresso de Iniciação Científica.
27. C. Garcia, M. P. Tiedra, Y. Blanco, O. Martin, and F. Martin, *Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2390-2397.
28. A. Yae; Souza Kina, V. M.; Tavares, S. S. M.; Souza, J. A. and Abreu, H. F. G., *Influence of heat treatments on the intergranular corrosion resistance of the AISI 347 cast and weld metal for high temperature services*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **199**(1-3): p. 391-395.

(página em branco intencionalmente)

Anexo A

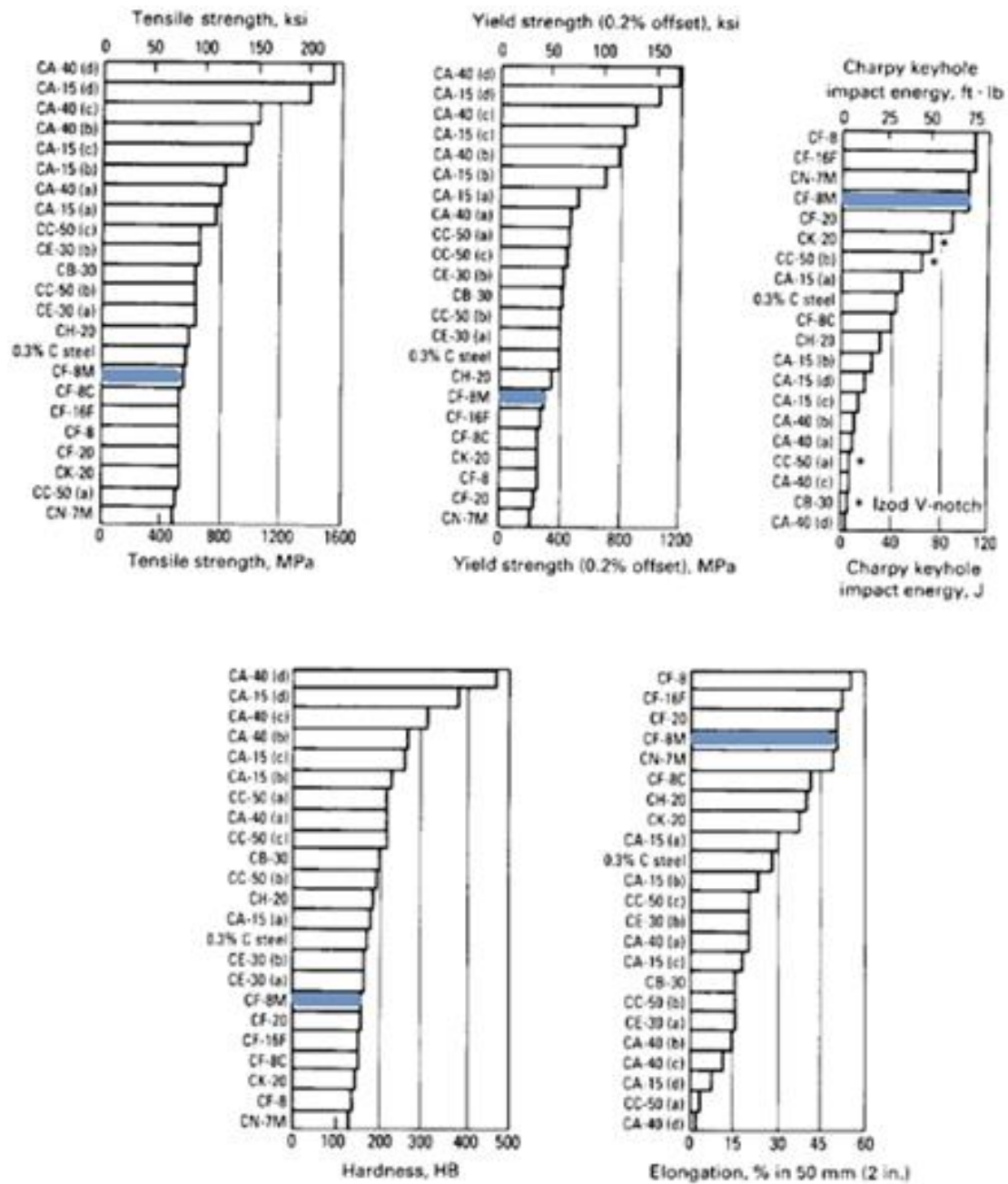


Figura 51 - Propriedade mecânica de vários aços inoxidáveis fundidos, comparativamente com o aço CF8M.

Anexo B

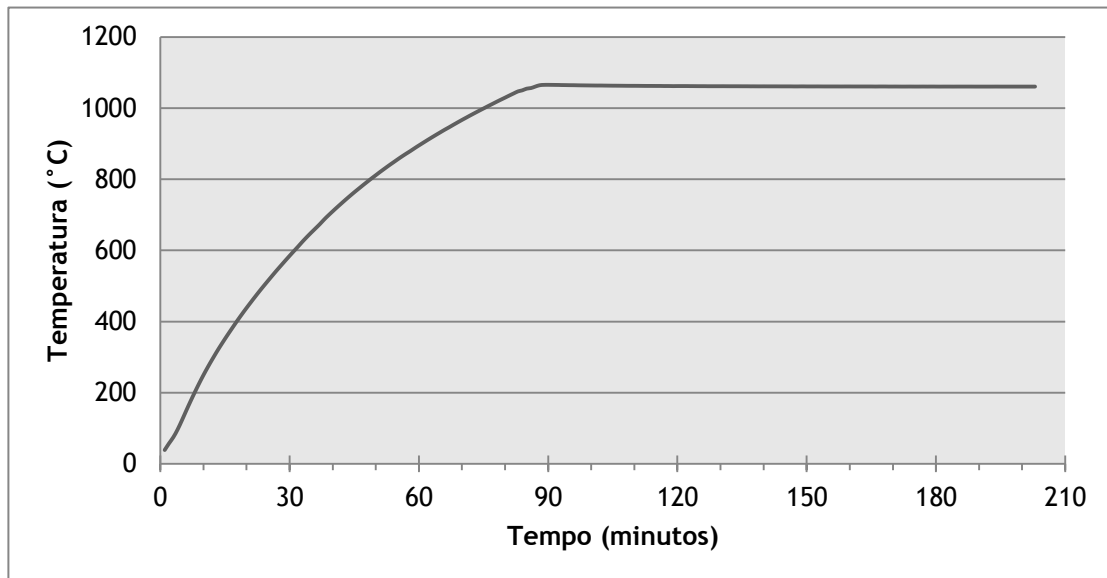


Figura 52 - Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1050 °C durante 2 horas.

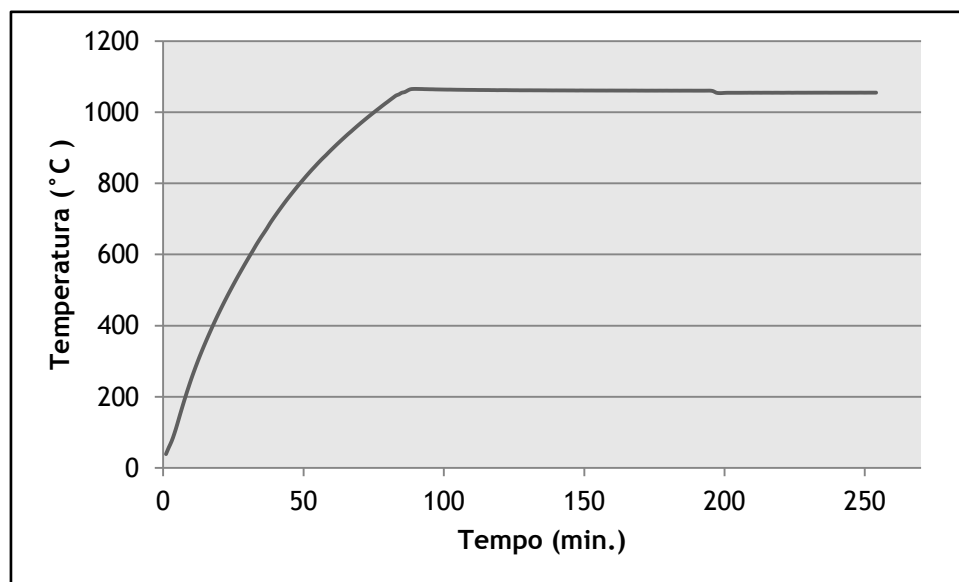


Figura 53- Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1050 °C durante 3 horas.

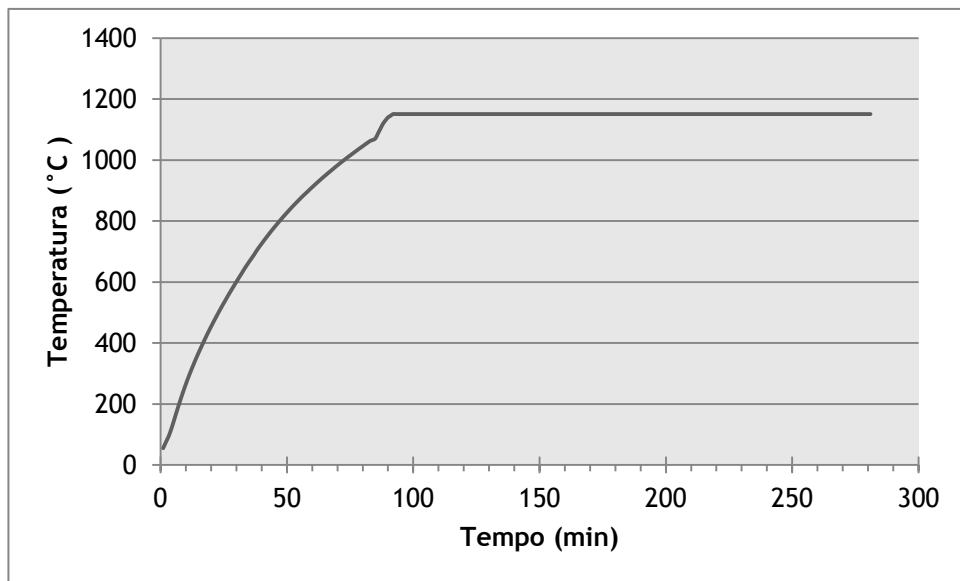


Figura 54 - Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1150 °C durante 2 horas.

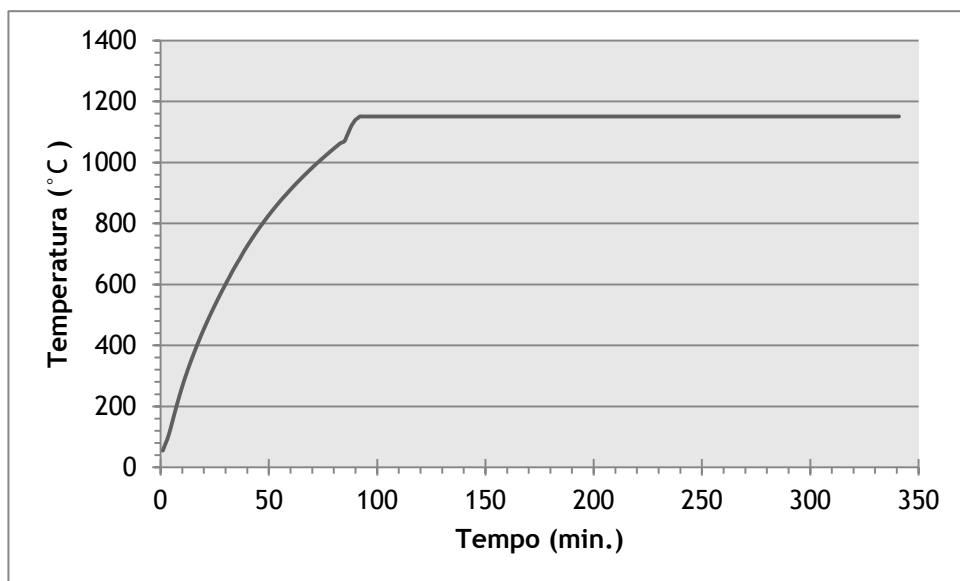


Figura 55- Ciclo de tratamento térmico obtido durante a solubilização à temperatura de 1150 °C durante 3 horas.

Anexo C

Preparação da solução de sulfato de ferro (III) - ácido sulfúrico

Medir 400,0 mL água destilada numa proveta de 500 mL e transferir para o Erlenmeyer, com capacidade de 1 L.

Medir 236,0 mL de ácido sulfúrico, com uma concentração na gama de 95,0-98,0 % em peso, numa proveta de 250 mL. Adicionar o ácido lentamente ao Erlenmeyer para evitar fervura pelo calor desenvolvido.

Pesar 25 g de sulfato férrico (contém cerca de 75 % de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e adicionar à solução de ácido sulfúrico.

Colocar regularizador de ebulição no Erlenmeyer. Lubrificar a entrada do Erlenmeyer com lubrificante de silicone e colocar o condensador, com a água a circular para arrefecer.

Ferver a solução até todo o sulfato férrico ser dissolvido.

Procedimento

Colocar a amostra no suporte e imersa em solução fervente.

Marcar o nível da solução no frasco com lápis de cera para controlar as perdas de vapor, o que provoca a concentração do ácido. Se houver uma mudança significativa no nível, o ensaio deve ser repetido com uma nova solução e uma amostra retificada.

A amostra fica em imersão durante 120 horas. Não é necessário pesagens intermédias. O ensaio pode ser executado sem interrupções e sem alterações na solução.

Retirar a amostra, limpar com água e acetona e secar. Pesar a amostra e subtrair o peso obtido ao original, obtendo a massa perdida.

Podem ser testadas várias amostras simultaneamente. O número (3 ou 4) é limitado apenas pelo número de suportes que pode ser ajustados para o balão Erlenmeyer.

Anexo D

Cálculo da estimativa da fração volumétrica da ferrite, pelo diagrama de *Schoefer*.

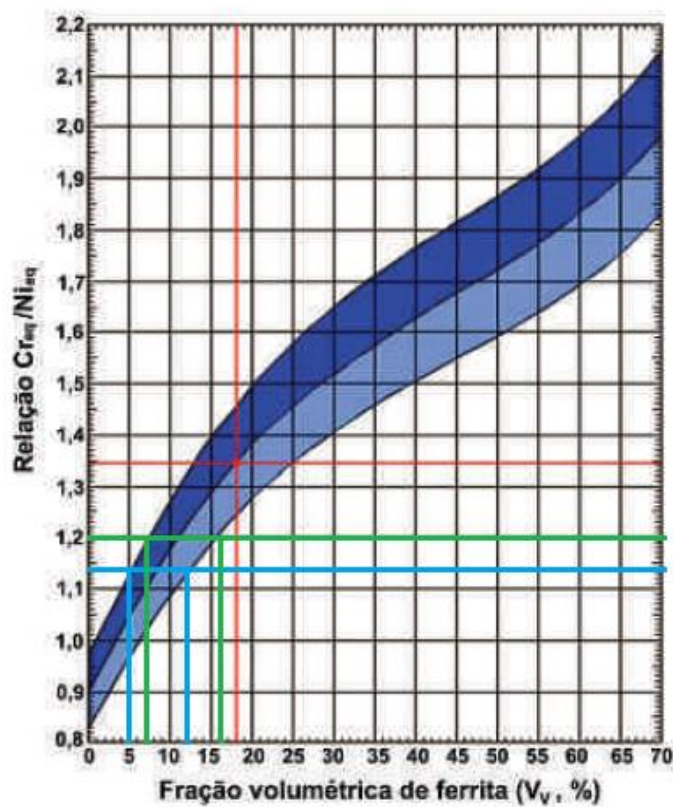


Figura 56 - Diagrama de *Schoefer* para a estimativa da quantidade de ferrite.

Tabela 10 - Cálculo da quantidade de ferrite pelo método *Schoefer*.

AD	Cr	Si	Mo	Nb	% Cr eq	Cr _{eq} /Ni _{eq}
	18,84	1,21	2,27	0,0102	18,85	1,14
	Ni	C	Mn	N	%Ni eq	Ferrite
	10,58	0,0401	1,0	0,0756	16,50	5%-12%
AD2	Cr	Si	Mo	Nb	% Cr eq	Cr _{eq} /Ni _{eq}
	18,99	1,12	2,24	0,0114	18,83	1,20
	Ni	C	Mn	N	%Ni eq	Ferrite
	9,92	0,0277	1,2	0,0803	15,69	7%-16%

Anexo E

Resultados obtidos em MEV/EDS, na amostra solubilizada a 1050 °C, durante 2 horas (AD12).

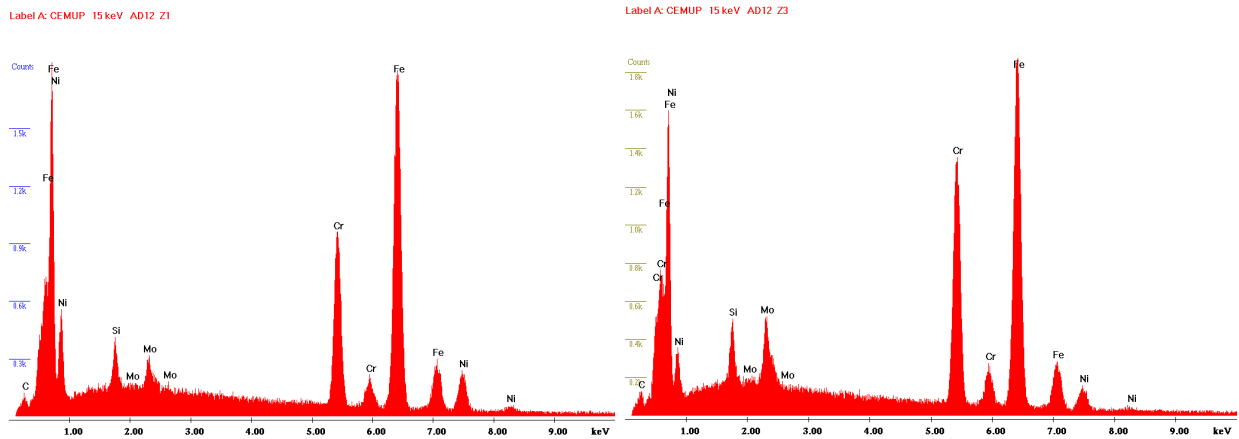


Figura 57 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.

Figura 58 - Espectro obtido da análise da zona 3, da figura 26, identificada como ferrite.

Tabela 11 - Composição química da austenite (Z1), do carboneto (Z2) e da ferrite (Z3).

		C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zona 1	% W _t	1,79	1,50	2,23	17,84	64,46	12,18
	% A _t	7,70	2,77	1,20	17,78	59,79	10,75
Zona 2	% W _t	2,43	2,23	9,65	28,75	51,71	5,23
	% A _t	10,37	4,07	5,16	28,35	47,48	4,57
Zona 3	% W _t	1,98	1,77	4,41	23,39	61,13	6,72
	% A _t	8,46	3,24	2,37	23,74	56,31	5,89

Anexo F

Resultados obtidos em MEV/EDS, na amostra solubilizada a 1150 °C, durante 2 horas (AD22).

Label A: CEMUP 15 keV AD22 Z1

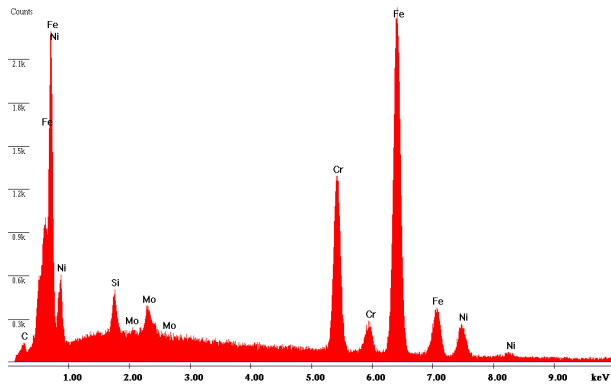


Figura 59 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.

Label A: CEMUP 15 keV AD22 Z2

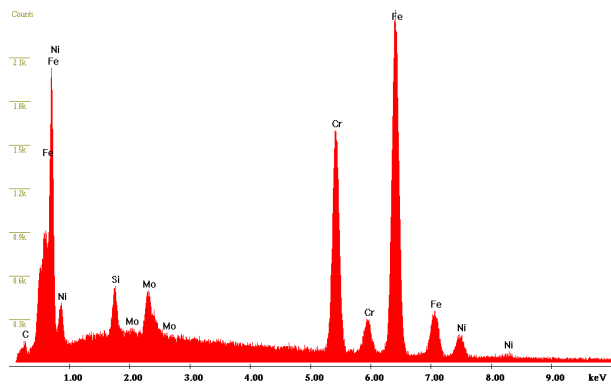


Figura 60 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificada como ferrite.

Tabela 12 - Composição química da austenite (Z1) e da ferrite (Z2).

		C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zona 1	% W _t	1,66	1,37	2,32	18,41	66,34	9,89
	% A _t	7,18	2,54	1,26	18,42	61,82	8,77
Zona 2	% W _t	1,77	1,50	3,42	22,73	63,87	6,71
	% A _t	7,65	2,76	1,84	22,63	59,21	5,92

Anexo G

Resultados obtidos em MEV/EDS, na amostra solubilizada a 1200 °C, durante 2 horas (AD23).

Label A: CEMUP 15 keV AD32 Z1

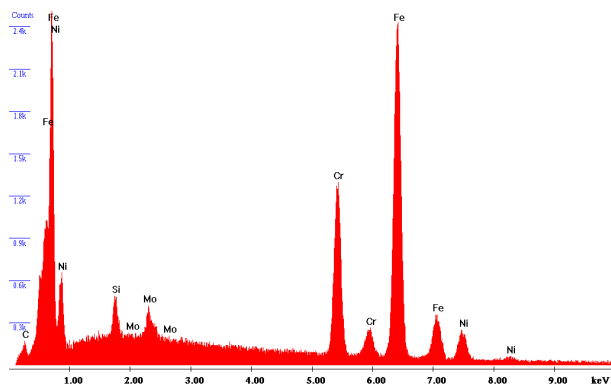


Figura 61 - Espectro obtido da análise da zona 1, da figura 26, identificada como austenite.

Label A: CEMUP 15 keV AD32 Z2

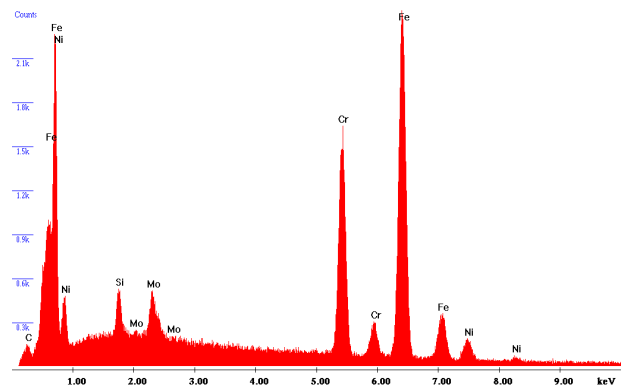


Figura 62 - Espectro obtido da análise da zona 2, da figura 26, identificada como ferrite.

Tabela 13 - Composição química da austenite (Z1) e da ferrite (Z2).

		C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zona 1	% W _t	2,08	1,39	2,26	18,21	66,04	10,02
	% A _t	8,88	2,55	1,21	17,96	60,65	8,75
Zona 2	% W _t	1,81	1,46	3,32	22,14	64,55	6,72
	% A _t	7,78	2,69	1,79	22,03	59,79	5,92

Anexo G

Micrografias obtidas em MEV das amostras submetidas ao ensaio de corrosão da Prática B, com maior ampliação.

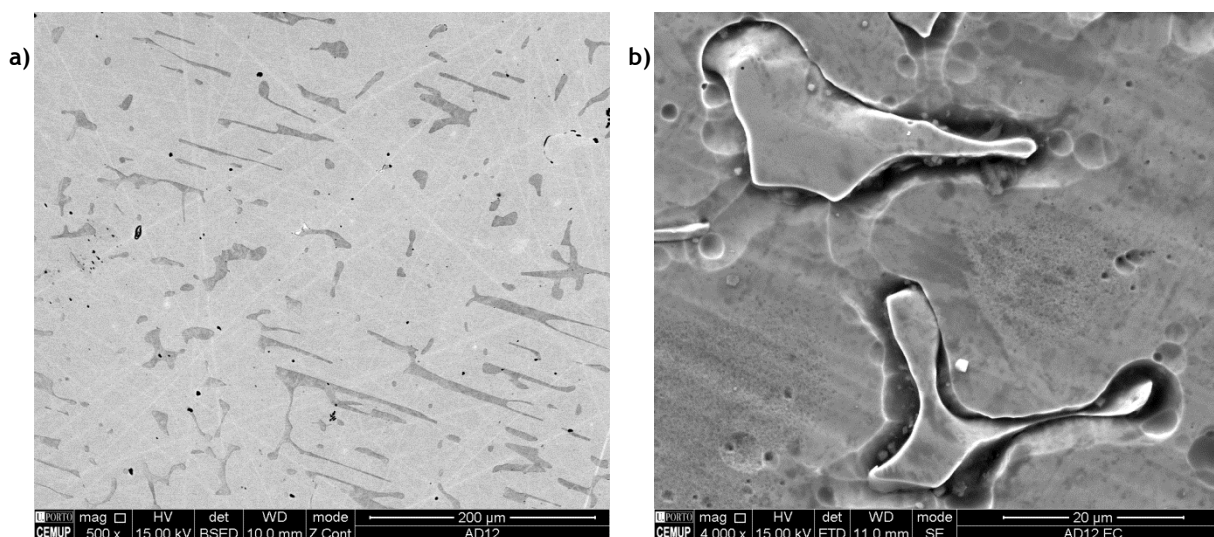


Figura 63 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1050 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação

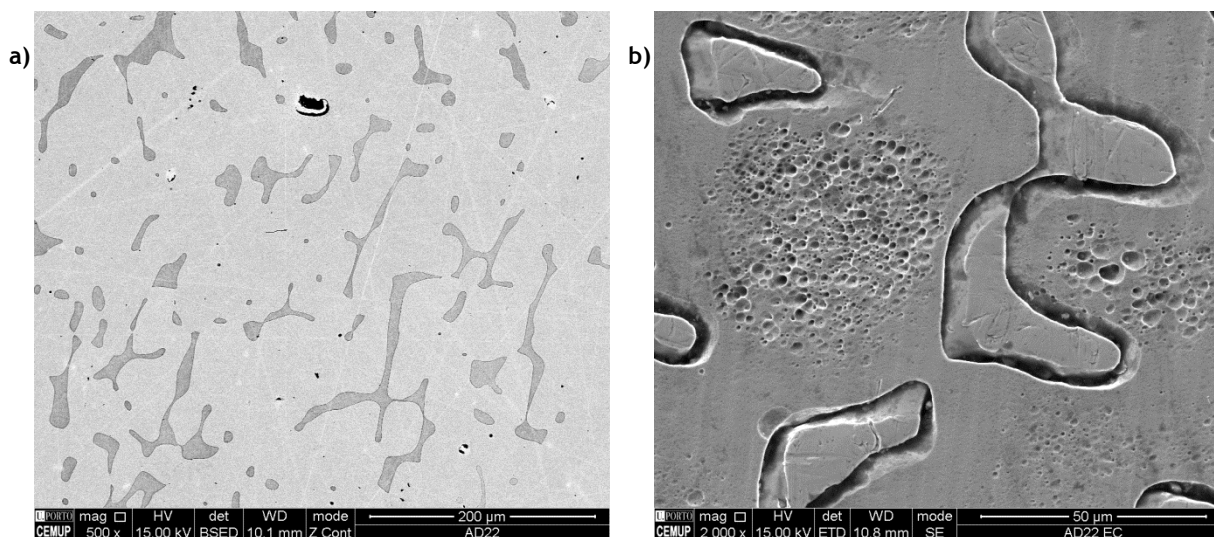


Figura 64 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1150 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação

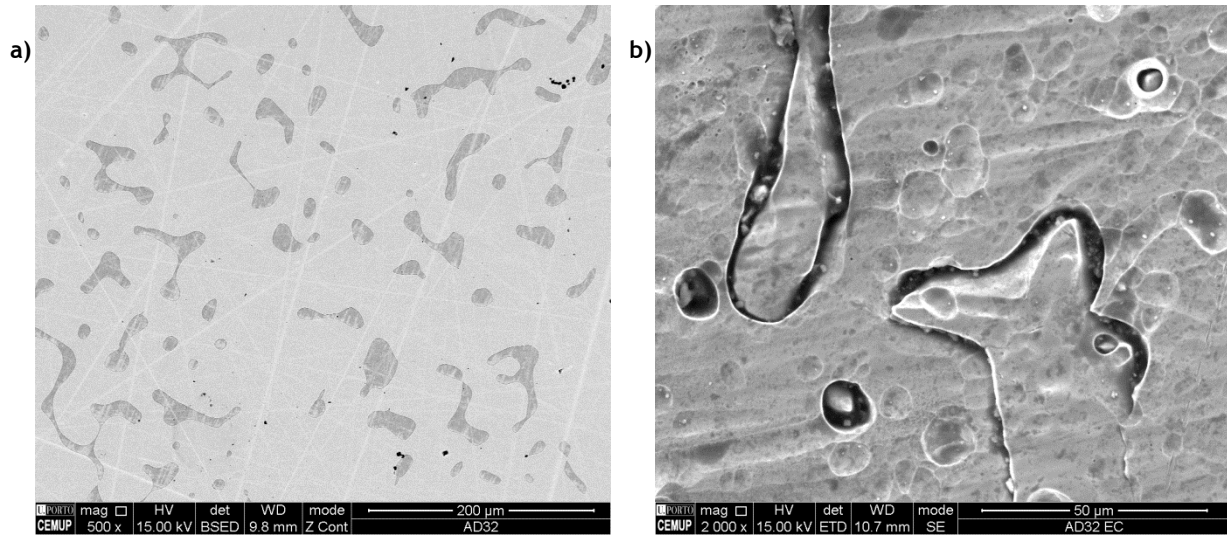


Figura 65 - Figura 66 - Micrografia em MEV da amostra solubilizada a 1200 °C; a) maior ampliação obtida b) menor ampliação